PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 23 — 1. Dezember 1934. Redaktionsschluß für Nr. 1 am 14. Dezember 1934. — 35. Jahrgang

INHALT:

Nachrichten 922
Personalien 922

Vorträge und Diskussionen des X. Deutschen Physiker- und Mathematiker-Tages in Bad Pyrmont vom 10.–15. September 1934

Tiefe Temperaturen

Zusammenfassende Vorträge: Seite

P. Debye, Die magnetische Methode zur Erzeugung tiefster Temperaturen 923
K. Clusius, Zwei Vorlesungsversuche mit flüssigem Wasserstoff 929
W. Meißner, Bericht über neuere Arbeiten zur Supraleitfähigkeit 931
W. H. Keesom, Das kalorische Verhalten von Metallen bei den tiefsten Temperaturen 939
E. Justi und M. v. Laue, Phasengleichgewichte dritter Art. (Vorgetragen von M. v. Laue.) .. 945
A. Eucken, Bemerkungen zum Problem der Zustandsumwandlungen höherer Art 954

Einzelvorträge:

E. Grüneisen und H. Reddemann, Elektronen- und Gitterleitung beim Wärmefluß in Metallen. (Vorgetragen von E. Grüneisen.) 959
C. J. Gorter und H. Casimir, Zur Thermodynamik des supraleitenden Zustandes 963
R. Schachenmeier, Zur Elektronentheorie der Supraleitung 966
K. Clusius und E. Bartholomé, Die Eigenschaften des kondensierten schweren Wasserstoffs 969
R. Suhrmann und G. Barth, Lichtreflexion von Silberspiegeln beim Übergang aus dem amorphen in den kristallinen Zustand bei tiefen Temperaturen 971
R. Suhrmann und D. Dempster, Der äußere lichtelektrische Effekt zusammengesetzter Photokathoden bei tiefen Temperaturen 973

Physik der Atome und Kerne

Chr. Füchtbauer, Über Verbreiterung und Verschiebung von Absorptionslinien. (Nach Versuchen von P. Schulz und A. F. Brandt, sowie Fr. Gößler.) 975
H. Krefft, Über die strahlungsphysikalischen Eigenschaften der Entladung in Quecksilberdampf 978
H. Krefft und E. O. Seitz, Gesetzmäßigkeiten in der Strahlungsemission der positiven Säule der Neonentladung 980
H. O. Kneser, Die Anregung der O_2-Kernschwingung durch Molekülstoß (nach Schallabsorptionsmessungen) 983
H. Senftleben und W. Hein, Untersuchungen über die Stoßvorgänge bei der Vereinigung von Wasserstoffatomen zu Molekülen 985
H. Senftleben und J. Pietzner, Die Einwirkung magnetischer Felder auf den Wärmestrom in Gasen 986
H. A. Stuart und H. Volkmann, Optische Anisotropie, Form und innere Beweglichkeit von organischen Molekülen 988
H. A. Stuart, Über neue Modelle zur Demonstration der richtigen Raumerfüllung der Moleküle 990
A. Narath, Eine neue Methode zur Erforschung photographisch-photochemischer Prozesse mit Hilfe des elektrooptischen Kerreffektes 992
H. Kulenkampff, Untersuchungen an Ultrastrahlungskorpuskeln 996
J. N. Hummel, Das Auflösungsvermögen bei der Koinzidenzregistrierung mit hintereinander geschalteten Zählrohren 997
E. Rupp, Versuche mit Positronen 999
J. Pohl, Elektronenoptische Abbildungen mit lichtelektrisch ausgelösten Elektronen 1003
E. Fünfer, Hochspannungsvoltmeter auf elektronenoptischer Grundlage 1006

Vorträge von der 18. Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 24. und 25. Juni 1934 zu Jena:

W. Hanle und F. Heidenreich, Die Verbreiterung der Rayleighlinien 1008

NACHRICHTEN

„Naturwissenschaftliche Vortragsreihe" im Haus der Technik, Essen. Das Haus der Technik, Essen, veranstaltet vom 28. November bis 12. Dezember 1934 eine „Naturwissenschaftliche Vortragsreihe" für Physiker, Mathematiker, Chemiker, Ingenieure und technische Physiker.

Das Programm sieht folgende Vorträge vor: Professor Dr. W. Grotrian, Potsdam: Über den Zusammenhang zwischen Vorgängen auf der Sonne und auf der Erde. — Regierungsrat Dr. Walter Noddack, Berlin-Grunewald: Die Verteilung der chemischen Elemente im Weltenraum und auf der Erde. — Dr.-Ing. Alexander Gläser, Köln-Bayental: Chemische Analysen mittels des Analysographen. — Privatdozent Dr. Rudolf Frerichs, Berlin-Charlottenburg: Die verschiedenen Wasserstoffisotope und das schwere Wasser. — Professor Dr.-Ing. V. Blaess, Darmstadt: Neuere graphische Verfahren zur Lösung dynamischer Probleme. — Professor Dr. Hans Georg Grimm, Heidelberg: Atombau und Systematik der chemischen Verbindungen. — Ing. Roller, Göttingen: Elektrische Registrierung in Unterricht und Technik. — Dr.-Ing. Bodo v. Borries, Charlottenburg: Das Elektronenmikroskop und seine elektronenoptischen Grundlagen.

Das Kuratorium der Zusatz-Stiftung zu Zeitlers Studienhaus-Stiftung stellt aus dem Gebiet der Physik die folgende Aufgabe:

Ferromagnetismus. Es ist bisher weitgehend unbekannt, weshalb einige Elemente und Legierungen ferromagnetisch sind und die übrigen nicht. Es sind Überlegungen und Versuche anzustellen, welche ein tieferes Verständnis der für den Ferromagnetismus erforderlichen Bedingungen anbahnen. Besondere Berücksichtigung verdienen hierbei die Legierungen aus nichtferromagnetischen Komponenten sowie der Einfluß der thermischen Vorbehandlung bei solchen Legierungen.

Als Preis ist für die beste Lösung ein Betrag von 2000.— RM ausgesetzt. Als Bewerber ist jeder Deutsche zugelassen. Die Lösungen sind in deutscher Sprache abzufassen und bis spätestens 1. Dezember 1935 an das Kuratorium der Zusatz-Stiftung zu Zeitlers Studienhaus-Stiftung, Berlin O 27, Schicklerstr. 5, II einzusenden. Erwünscht ist die Einsendung unter einem Kennwort. In solchen Fällen ist die genaue Anschrift des Einsenders in einem geschlossenen Briefumschlag mit dem gleichen Kennwort beizufügen.

PERSONALIEN

Ernannt: Der ord. Professor der Theoretischen Physik an der Technischen Hochschule Hannover Dr. Erwin Fues in gleicher Eigenschaft an die Universität Breslau, der Privatdozent für Geometrie an der Universität Hamburg Dr. Gerrit Bol zum ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Delft, der Privatdozent für Agrikulturchemie an der Universität Rostock Dr. Werner Wöhlbier zum a. o. Professor ebenda, der a. o. Professor für Chemie an der Universität Wien Dr. Alfons Klemenc zum ord. Professor für analytische und anorganische Chemie an der Technischen Hochschule daselbst, der Privatdozent an der Universität Erlangen (zuletzt in Göttingen), Dr. Friedrich Karl Schmidt zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Jena, der Privatdozent für physikalische Chemie an der Universität Freiburg i. d. Schweiz Dr. Louis Chardonnens zum a. o. Professor daselbst, der Privatdozent für Philosophie der Mathematik an der Universität Innsbruck Dr. Ernst Foradori zum a. o. Professor für die Grundlagen der Mathematik an der Universität Berlin, der Privatdozent für Metallkunde an der Technischen Hochschule Berlin Dr. G. Masing zum a. o. Professor ebenda.

Ehrung: Der Arrheniuspreis für Physik, Chemie und Geophysik wurde dem ord. Professor für Experimentalphysik an der Universität Tübingen Dr. Hans Geiger, der Nobelpreis für Chemie 1934 dem ord. Professor der Chemie an der Columbia University in New York Dr. Harold C. Urey verliehen.

Gestorben: Der Professor der Radiologie Dr. Pasquale Tandoja in Neapel, der frühere ord. Professor der chemischen Technologie an der Technischen Hochschule München und Erfinder der Ammoniakeismaschine Geheimer Rat Dr. Carl v. Linde, der ord. Professor der organischen Chemie am Massachusetts Institute of Technology in Cambridge U.S.A. Dr. Samuel D. Mulliken, der ord. Professor der Astronomie an der Universität Leiden Dr. W. de Sitter.

Physikalische Vorträge auf dem 10. Deutschen Physiker- und Mathematikertag zu Pyrmont

10. bis 15. September 1934

Tiefe Temperaturen

Zusammenfassende Vorträge

Die magnetische Methode zur Erzeugung tiefster Temperaturen[1])

Von P. Debye, Leipzig

Inhalt: Grundlagen. Ergebnisse. Bestimmung der Temperaturen. Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes. Möglichkeit von direkten Versuchen über Kernmagnetismus. Diskussion.

Die tiefste noch vor kurzem erreichbare Temperatur war $0{,}7^0$ abs. Um zu diesem Punkte der Temperaturskala zu gelangen, war es notwendig, Helium, das am schwersten kondensierbare Gas, zunächst zu verflüssigen und danach möglichst schnell zu verdampfen. Andere Gase, bei denen die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen noch geringer sind als die zwischen den Heliumatomen, gibt es nicht. Technisch ist es kaum möglich, noch energischer abzupumpen, als das von Keesom[2]) zur Erreichung der genannten Temperatur von $0{,}7^0$ geschah. Es besteht daher Anlaß, sich nach einem anderen, nicht mechanischen Verfahren umzusehen, welches geeignet sein könnte, näher an den absoluten Nullpunkt heranzukommen.

Als es Kamerlingh Onnes und Mitarbeitern gelungen war nachzuweisen, daß in Gadoliniumsulfat bei Heliumtemperaturen paramagnetische Sättigung schon sehr deutlich nachweisbar ist, und als es sich ferner herausstellte, daß die Magnetisierungskurve noch mit recht guter Näherung durch die klassische Langevinsche Theorie darstellbar war, gab mir[3]) das Anlaß, die Verhältnisse vom Standpunkte des Nernstschen Wärmetheorems aus kritisch zu betrachten. Nach der Langevinschen Formel wird die Sättigung nur relativ langsam bei steigendem Felde erreicht (die Differenz zwischen dem Sättigungswert und der im Felde H bei der Temperatur T erreichten Magnetisierung ist nur der ersten Potenz von H/T umgekehrt proportional). Dem entspricht es, daß (immer auf Grund der Formel) die Entropie des magnetisierten Körpers bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt logarithmisch unendlich wird. Das ist nach dem Nernstschen Theorem unzulässig und man muß daher schließen, daß in genügend starken Feldern oder bei genügend tiefen Temperaturen die Langevinsche Funktion den Magnetisierungsverlauf nicht mehr darstellen kann. Bekanntlich ist der Grund für das Versagen der klassischen Theorie darin zu suchen, daß nach Langevin alle möglichen Orientierungen des elementaren Momentes relativ zum Felde vorkommen können. In der Quantentheorie sind die magnetischen Energiestufen nur in endlicher Zahl vorhanden und dem entspricht es, daß nunmehr gleichzeitig mit einem besseren Anschmiegen der Magnetisierungskurve an den Sättigungswert nur eine endliche Entropiedifferenz zwischen dem absoluten Nullpunkt und irgend einer anderen Temperatur auftreten kann.

Für die Frage, die uns in diesem Vortrage beschäftigt, ist aber eine andere Konsequenz von größerer Bedeutung. Je mehr ein Körper sich dem nach der klassischen Theorie vorauszusehenden Verhalten nähert, um so leichter wird es, mittels geeigneter Manipulationen an diesem Körper an den absoluten Nullpunkt heranzukommen. Es drängte sich daher die Idee auf, Temperaturerniedrigung über das mit Helium Erreichbare hinaus durch einen Entmagnetisierungsprozeß herbeizuführen. Eine Überschlagsrechnung zeigte, daß Aussichten für ein weiteres Vordringen nach dem absoluten Nullpunkt hin vorhanden waren.

Wie das Verfahren arbeitet und wo seine Grenzen zu suchen sind, wird am besten beleuchtet durch die Gegenüberstellung der Eigenschaften paramagnetischer Körper und derjenigen der Gase. Nach dem ersten Hauptsatz kann eine Änderung der Energie u (auf das Gramm bezogen) berechnet werden als Summe von zugeführter Wärme und an dem Körper geleisteter Arbeit

$$d\,u = \delta q + \delta a\,.$$

Will man den Körper zwingen durch Arbeitsleistung seine Energie möglichst stark zu vermindern, so wird man dafür sorgen, daß keine Wärme zufließen kann; man wird den Prozeß adiabatisch ausführen ($\delta q = 0$). Da die Arbeit bei einem mechanischen Prozeß $-p\,dv$ ist ($p =$ Druck, $v =$ Volumen), so wird man eine adiabatische Expansion vornehmen. Die Energie wird also vermindert, aber damit ist die Hauptfrage noch nicht berührt. Die Energie u ist nämlich allgemein eine Funktion vom Volumen v

[1]) Einen sehr guten zusammenfassenden Bericht gab schon W. Meissner, Phys. Zeitschr. **35** (1934), 303.
[2]) W. H. Keesom, Leiden Communications 219a.
[3]) P. Debye, Ann. d. Phys. **81** (1926), 1154.

und von der Temperatur T, und es bleibt zu überlegen, welche dieser Variabeln die wichtigere ist. Nun gibt die Thermodynamik einen allgemein gültigen Zusammenhang zwischen der „kalorischen" Zustandsgleichung, die u als Funktion von v und T darstellt, und der „thermischen" Zustandsgleichung, die p als Funktion derselben Variabeln zu berechnen gestattet. Die Beziehung lautet:

$$\frac{\partial u}{\partial v} = T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right).$$

Für ein ideales Gas, bei dem p/T nur von v abhängt, schließt man hieraus, daß

$$\frac{\partial u}{\partial v} = 0$$

ist. Die Variable v kommt also in u überhaupt nicht vor, und wenn u durch die Arbeitsleistung geändert wird, so geht daher diese Änderung ganz auf Kosten einer Variation der Temperatur.

Das sind alles altbekannte Dinge, sie lassen sich aber ohne weiteres auf den uns hier interessierenden Fall der adiabatischen Entmagnetisierung übertragen. Ist nämlich σ das vom Felde H erzeugte magnetische Moment der Masseneinheit, so ist

$$\delta a = H\, d\sigma\,,$$

und der Darstellung für die Energieänderung

$$du = \delta q - p\, dv\,,$$

welche für Volumänderungen richtig ist, tritt jetzt die analoge, auf Änderungen der Magnetisierung zugeschnittene Formel

$$du = \delta q + H\, d\sigma$$

an die Seite. Die Magnetisierung σ spielt die Rolle des Volumens, die Feldstärke die des (negativ genommenen) Druckes. Es wird also die allgemeine Beziehung

$$\frac{\partial u}{\partial \sigma} = -\, T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{H}{T}\right)$$

Gültigkeit haben.

Es ist nun manchmal bis zu sehr tiefen Temperaturen zutreffend, daß die Magnetisierung σ nur Funktion des Verhältnisses H/T ist.

Die Langevinsche Theorie verlangt das, aber auch in der Quantentheorie in ihrer einfachsten Form bleibt dieser Zug erhalten, obwohl die Funktionen andere Formen annehmen. Den Grund für dieses Verhalten kann man in folgendem sehen. Sind die einzelnen paramagnetischen Atome unabhängig voneinander und ungestört, dann können für das Verhältnis des erzeugten magnetischen Momentes zum Bohrschen Magneton nur zwei Energiebeträge maßgebend sein. Das sind erstens die magnetischen Energien der verschiedenen magnetischen Energiestufen des Atoms im äußeren Felde, und diese sind alle proportional μH (μ = Magneton, H = Feldstärke). Die zweite Energie, die eine Rolle spielt, ist die thermische kT (k = Boltzmannsche Konstante, T = Temperatur). Das gesuchte Verhältnis kann aber als dimensionslose Größe nur Funktion des Verhältnisses μH zu kT sein. Abweichungen treten erst dann auf, wenn Störungen und damit anderweitige Energiebeträge Einfluß erhalten. Ich möchte daher vorschlagen, solche paramagnetische Körper, bei denen die Magnetisierung proportional einer Funktion von H/T ist, „ideale" zu nennen in Analogie zur Bezeichnung der „idealen Gase". Ihre Suszeptibilität folgt also, so lange das Feld klein genug ist um Sättigungseinflüsse unmerklich zu machen, dem Curieschen Gesetz.

Ist nun ein paramagnetischer Körper in diesem Sinne ideal, dann ist nach der allgemeinen thermodynamischen Formel

$$\frac{\partial u}{\partial \sigma} = 0\,,$$

und jede durch Entmagnetisierung dem Körper aufgezwungene magnetische Arbeitsleistung nach außen muß notgedrungen gleichzeitig mit dem Energieinhalt auch die Temperatur heruntersetzen.

Praktisch kommt es neben der prinzipiellen Möglichkeit natürlich wesentlich auf die Größenordnung an. Im gewöhnlichen Temperaturbereich ist die magnetische Arbeitsleistung, die man in erreichbaren Feldern herbeiführen kann, viel zu gering, um Bedeutung zu besitzen. Sie ist etwa 10^5 mal so klein, als die im Körper vorhandene thermische Energie der Atombewegung, wenigstens für paramagnetische Körper. Für ferromagnetische Körper ist wegen der Höhe der erreichbaren Magnetisierung das Verhältnis günstiger, und in diesem Falle haben bekanntlich Weiss und Piccard[4]) den thermomagnetischen Effekt, besonders ausgeprägt in der Nähe des Curiepunktes, experimentell nachweisen können. Geht man aber zu tiefen Temperaturen über, so wird bei den paramagnetischen Körpern erstens die verfügbare magnetische Arbeit im Sinne des Curieschen Gesetzes stark erhöht. Gleichzeitig sinkt die thermische Energie der Atome und beide Einflüsse genügen, um magnetische und thermische Energie bei Heliumtemperaturen von der gleichen Größenordnung zu machen.

Das magnetische Verfahren zur Erzeugung tiefster Temperaturen wurde unabhängig von mir noch von Giauque[5]) in Berkeley vorgeschlagen. Dieser hat auch die Mittel bekommen, die Idee experimentell zu verfolgen. Versuche derselben Art sind ferner unternommen worden von de Haas in Leiden und von Simon in Oxford.

[4]) P. Weiss u. A. Piccard, C. R. **166** (1918), 352; P. Weiss, Journ. de Phys. (6) **2** (1921), 161.

[5]) W. F. Giauque, Journ. Amer. Chem. Soc. **49** (1927), 1864, 1870.

Es hat relativ lange gedauert, bevor die Experimente mit der nötigen Energie durchgeführt wurden, aber nunmehr hat in der letzten Zeit eine stürmische Entwicklung eingesetzt. Ich möchte das illustrieren durch die folgende Tabelle, welche sich nur auf Versuche von de Haas und Mitarbeitern bezieht[6]).

Tabelle[7])

Datum	Substanz	Gewicht in g	Anfangsfeld in Gauss	Erreichte Temperatur
April 1933	CeF_3	0,050	27 600	0,27
Juni 1933	CeF_3	0,505	27 600	0,13
Juli 1933	Ce-Äthylsulfat	0,183	27 600	0,08
Dez. 1933	K-Chromalaun	0,337	19 500	0,05
Juli 1934	K-Chromalaun	66,474	24 600	0,03

Zu dieser Tabelle, die ich bei Gelegenheit meines Vortrages zeigte, kann ich jetzt noch hinzufügen, daß de Haas inzwischen nach freundlicher Mitteilung eine Temperatur von $0{,}018^0$ erreicht hat. Um die Temperaturen richtig zu beurteilen, sollte man nicht ihre Differenzen, sondern ihre Verhältnisse betrachten im Sinne einer schon von Lord Kelvin befürworteten logarithmischen Temperaturskala an Stelle der gewöhnlichen. Man sieht dann, daß der Abstand von der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs (20^0) bis zur tiefsten mit Helium erreichten Temperatur ($0{,}7^0$) geringer ist, als der Abstand von diesem Punkte bis zur niedrigsten Temperatur ($0{,}018^0$) der Versuche von de Haas.

Wie sind die angegebenen Temperaturen gemessen? Das ist die erste Frage, die sich aufdrängt. Von einer Messung auf Grund einer Druckmessung eines idealen Gases kann hier nicht mehr die Rede sein. Simon[8]) berechnet mit Hilfe der von Keesom bestimmten Konstanten der Dampfdruckgleichung von Helium, daß dieser Druck, welcher bei $0{,}7^0$ schon nur mehr $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg beträgt, bei $0{,}3^0$ auf $7 \cdot 10^{-10}$ und bei $0{,}1^0$ auf $3 \cdot 10^{-31}$ mm Hg gefallen ist. Während aber Druckmessungen angezeigt sind in demjenigen Temperaturgebiet, welches prinzipiell durch Expansionsversuche erschlossen werden kann, so sind offenbar magnetische Messungen dort angezeigt, wo man mit der Entmagnetisierungsmethode weiter vordringt. Ebenso wie man bei den Druckmessungen sich auf das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz der idealen Gase stützt, wird man im Gebiete der magnetischen Methode von dem Curieschen Gesetz der idealen paramagnetischen Körper ausgehen. Hat man z. B. anfangend mit 1^0 eine zunächst unbekannte tiefere Temperatur erreicht, die sich dadurch auszeichnet, daß zur Herbeiführung derselben Magnetisierung wie bei 1^0 ein 10mal kleineres Magnetfeld schon genügt, dann wird man diese Temperatur im Sinne des Curieschen Gesetzes zu $0{,}1^0$ berechnen.

Ähnlich (gelegentlich mit Verbesserungen durch Extrapolation der bei Heliumtemperaturen gemessenen Abweichungen vom Curieschen Gesetz) sind die in der Tabelle angegebenen Temperaturen berechnet worden. Um die Suszeptibilitätsmessungen ausführen zu können, war bei den vier ersten dort angeführten Versuchen das Präparat an einer Stelle des Feldes angebracht, wo ein Gradient der magnetischen Energiedichte vorhanden ist. Die Kraft, mit der das Präparat dann in ein schwaches Meßfeld hineingezogen wurde, das nach Ausschaltung des Hauptfeldes übrig bleibt, ist in bekannter Weise der Suszeptibilität proportional. Durch Verfolgung der zeitlichen Abnahme jener Kraft hatte de Haas ein Maß für die allmählich nach der adiabatischen Entmagnetisierung einsetzende Erwärmung. Später wurde das Präparat in dem homogenen Teil des Feldes magnetisiert und daraus plötzlich entfernt. Das hat den Vorteil, daß nunmehr alle Teile der Substanz gleich stark beeinflußt werden und wesentlich größere Mengen auf eine gleichmäßig tiefe Temperatur gebracht werden können. Der Vorzug der zweiten Methode kommt in der Gewichtsspalte der Tabelle (letzte Zeile) deutlich zum Ausdruck. Die zur Temperaturbestimmung notwendige Suszeptibilitätsmessung wird nunmehr nach einer Induktionsmethode ausgeführt.

Ein weiterer Fortschritt, welcher in der Tabelle zum Ausdruck kommt, besteht darin, daß in späteren Versuchen erkannt wurde, wie auch billige, leicht zugängliche Salze sich ausgezeichnet für die magnetische Abkühlungsmethode eignen. Offenbar sollte das Suchen nach noch geeigneteren Substanzen fortgesetzt werden. Richtlinien dazu enthält die am Schlusse abgedruckte Diskussionsbemerkung von Gorter.

Man kann natürlich gegen die Temperaturmessung einwenden, daß Abweichungen vom idealen magnetischen Verhalten die Messung fälschen werden. Das ist genau derselbe Einwand, den man bei den üblichen Druckmessungen vorbringen muß, und ihm kann in ähnlicher Weise begegnet werden. In der Thermodynamik von Planck wird ausführlich auseinandergesetzt, wie man auf Grund von gewissen kalorischen Messungen an Gasen eine absolute Temperaturskala festlegen kann. Ähnlich kann man im Falle der paramagnetischen Körper verfahren. So kann man beispielsweise die folgende Formel ableiten

[6]) W. J. de Haas, E. C. Wiersma u. H. A. Kramers, Physica **1** (1933), 1; W. J. de Haas u. E. C. Wiersma, Physica **1** (1934), 779.

[7]) Die drei ersten Daten beziehen sich auf die Zeit der Ausführung der Versuche, die zwei letzten auf die Zeit der Publikation.

[8]) Herr Simon hatte die Freundlichkeit, mir Einsicht in zwei Manuskripte zu geben, die demnächst veröffentlicht werden und auf welche ich mich gelegentlich beziehen werde.

$$\log \frac{T}{T_0} = \int_{t_0}^{t} \frac{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_H}{\left(\frac{\delta q}{\delta H}\right)_t} dt .$$

Ist danach in irgendeiner willkürlichen Temperaturskala t erstens der Temperaturkoeffizient der Magnetisierung gemessen und hat man zweitens festgestellt, welcher Wärmeeffekt durch eine Feldänderung bei konstant gehaltener Temperatur hervorgebracht wird, so folgt die absolute Temperaturskala durch die angegebene Integration. In der Diskussion zum Vortrage hat Herr Keesom eine andere Darstellung gegeben, welche sich durch ihre große Anschaulichkeit auszeichnet und die als Diskussionsbemerkung am Ende dieses Berichtes abgedruckt ist.

Angesichts des bedeutenden Schrittes, der mit Hilfe der magnetischen Methode in Richtung auf den absoluten Nullpunkt hin gemacht worden ist, wird es interessant zu prüfen, wie weit man kommen kann und wodurch man aufgehalten wird. Um die wesentlichen Punkte in geeigneter Weise zu beleuchten, lasse ich drei Entropiediagramme[9]) folgen.

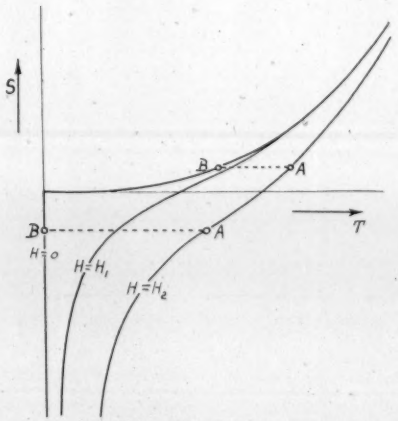


Abb. 1. Entropiediagramm eines idealen paramagnetischen Körpers bei Gültigkeit des Langevinschen Gesetzes bis $T = 0$° abs.

Im ersten (Abb. 1) ist die Entropie eines paramagnetischen Körpers dargestellt, von dem angenommen wird, daß er bis zu den tiefsten Temperaturen dem Langevinschen Magnetisierungsgesetz folgt. Es sind Kurven gezeichnet, welche die Entropie S als Funktion der Temperatur T bei konstant gehaltener Feldstärke H darstellen. Die mit $H = H_2$ bezeichnete Kurve gilt für die größte Feldstärke. Bei kleinerer Feldstärke H_1 erhält man die mittlere Kurve und in der Grenze für $H = 0$ besteht die Kurve aus der Ordinatenachse von $S = -\infty$ bis $S = 0$ und daran anschließend der obersten Kurve, welche als Entropiekurve des unmagnetisierten Körpers Ordinaten erhalten hat, die proportional T^3 angenommen wurden. In dem Diagramm ist ein adiabatischer Prozeß durch eine horizontale Gerade darzustellen ($S = $ const.). Entmagnetisiert man nun vom Felde H_2 ausgehend bei einer höheren Anfangstemperatur, so wird der Prozeß durch die obere Gerade AB dargestellt und man endigt bei einer zwar tieferen, aber doch endlichen Temperatur. Geht man aber von einer genügend tiefen Anfangstemperatur aus, so wäre es nach Abb. 1 möglich, in einem Zuge den absoluten Nullpunkt zu erreichen, wie das die untere Gerade AB veranschaulicht.

Um darzulegen, daß die aufgetretene Erreichbarkeit des absoluten Nullpunktes nicht darauf beruht, daß im Gegensatz zur Quantentheorie bei der Langevinschen Magnetisierungskurve mit unendlich vielen Einstellungsmöglichkeiten gerechnet wird,

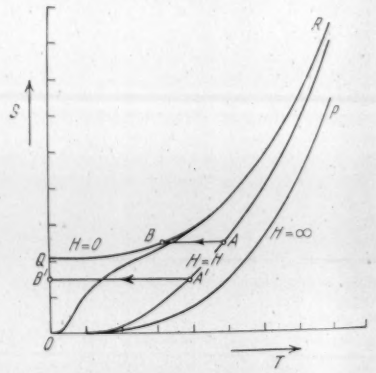


Abb. 2. Entropiediagramm eines idealen paramagnetischen Körpers bei Annahme von nur zwei Einstell-Möglichkeiten für das Moment

ist Abb. 2 gezeichnet worden. Hier ist ein Atom zugrunde gelegt, dessen Moment nur zwei Einstellungsmöglichkeiten haben soll, parallel und antiparallel zum Felde. Jetzt bleibt die Entropie endlich und es ist möglich, sie im absoluten Nullpunkt gleich Null zu setzen, so daß alle Entropiekurven vom Koordinatenursprung ausgehen. Die Kurve

[9]) Die Zeichnungen machen keinen Anspruch auf quantitative Genauigkeit. Im Gebiete ganz tiefer Temperaturen ist vor allem der Entropieanteil der Atombewegung übertrieben groß dargestellt.

für $H = 0$ besteht aber immer noch teilweise aus einem Stück der Ordinatenachse, und dem entspricht es, daß bei genügend tiefer Anfangstemperatur der absolute Nullpunkt auch im zweiten Falle in einem Zuge erreichbar wäre (Gerade $A'B'$).

Die Magnetisierungsfunktionen, welche den Abb. 1 sowie 2 zugrunde liegen, haben das Gemeinsame, daß sie nur Funktionen des Verhältnisses H/T sind und wir es also im Sinne der früheren Definition mit idealen paramagnetischen Körpern zu tun haben. Anders in bezug auf die Erreichbarkeit des absoluten Nullpunktes wird die Sachlage erst, wenn wir an Störungen durch die Umgebung denken.

In Abb. 3 ist dargestellt, welchen Einfluß eine ganz einfache Störung, das Lorentzsche magnetische Molekularfeld, haben würde. Jetzt erstreckt sich auch die Kurve für $H = 0$ nicht mehr teilweise über die Ordinatenachse, sondern es entsteht bei $T = 0$ ein Curiepunkt, und die Entropiekurve für $H = 0$ biegt bei dieser Temperatur von ihrem ursprünglichen Verlauf ab und erreicht stetig den Koordinatenursprung. Der absolute Nullpunkt ist jetzt durch keinen adiabatischen Magnetisierungsprozeß mehr erreichbar[10]).

In ähnlicher Weise können auch andere Störungen der magnetischen Energiestufen wirken, z. B. die vom elektrischen Atomfelde der Umgebung des magnetischen Atoms hervorgerufene Aufspaltung, zu der noch Austauscheffekte hinzukommen können. Daraus geht hervor, wie wichtig jene Aufspaltungen für die Wirksamkeit des Entmagnetisierungsprozesses sind. Je geringer die Energiedifferenz der Einzelstufen untereinander ist, um so näher führt der Prozeß an den absoluten Nullpunkt heran. In dem Manuskript von Simon, das mir zur Einsicht vorlag, wird gerade dieser Punkt genau diskutiert, und es wird eine einfache Formel abgeleitet, welche die tiefste erreichbare Temperatur verbindet mit der Energiedifferenz der gestörten Stufen und der Stärke des anfänglichen Magnetfeldes. Im übrigen macht sich die Existenz der Aufspaltung schon bei Messungen der spezifischen Wärme (im Felde null) bemerkbar, wie das von Kürti[11]) für Gadoliniumsulfat experimentell gezeigt worden ist. Charakterisiert man die mittlere Energiedifferenz der Stufen durch eine Temperatur Θ, indem man sie gleich $k\Theta$ setzt (k = Boltzmannsche Konstante), so tritt die Anomalie der spezifischen Wärme in der Nähe von $T = \Theta$ auf und erreicht auf einer mit Θ vergleichbaren Temperaturstrecke Werte von der Größenordnung der Gaskonstante für das Grammatom magnetischer Atome. Im Temperaturgebiet dieser Anomalien ist daher die für die gewöhnliche spezifische Wärme maßgebende Bewegungsenergie der Atome fast gänzlich bedeutungslos. In diesem Gebiete bedeutet beispielsweise Temperaturerhöhung vor allem Änderung der Verteilung der Zahl der Atome über ihre verschiedenen Modifikationen, welche den verschiedenen Energiestufen entsprechen. Die zugeführte Wärme wird zum allergrößten Teil benützt, um Atome zu „aktivieren", und nur ein außerordentlich geringer Anteil dient zur Verstärkung der Atombewegung. Während einerseits diese Anomalien bei Ausführung einer adiabatischen Entmagnetisierung eine allzu rapide Annäherung an den absoluten Nullpunkt verhindern, wirken sie andererseits wieder günstig als Puffer bei der nachfolgenden Erwärmung. Dazu gesellt sich die Tatsache, daß Wärmeaustausch nur mehr durch Strahlung oder durch direkten Kontakt der festen Körper

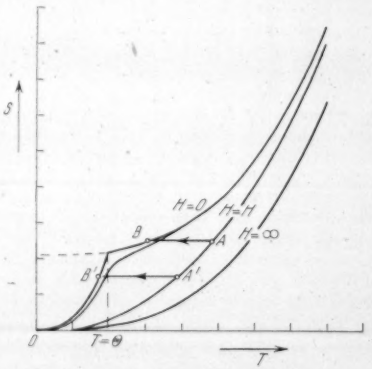


Abb. 3. Entropiediagramm eines nicht-idealen paramagnetischen Körpers (Lorentzsches magnetisches Molekularfeld)

stattfinden kann, da unter $0{,}4^0$ alles Gas eingefroren ist. Die Strahlung ist sehr gering und den Übergang durch Kontakt kann man durch Verwendung der paramagnetischen Substanz in Pulverform stark vermindern. So berichtet Simon, daß er Erwärmungen nach erfolgter magnetischer Abkühlung von nur mehr $^1/_4 \cdot 10^{-3}$ Grad pro Minute erreichen konnte.

Will man andere Körper durch Zumischung zu den paramagnetischen Körpern auf tiefste Temperaturen bringen, z. B. um zu untersuchen, ob Supraleitfähigkeit auftritt, so bildet der abzuführende Wärmeinhalt der zugesetzten Körper gar keine Schwierigkeit. Sie haben nur die Wärmebewegung ihrer Atome zu vermindern, und in der Nähe des absoluten Nullpunktes ist die dabei frei werdende Energie nur von ganz geringer Bedeutung neben der Wärmemenge, die in den paramagnetischen Atomen

[10]) Die zwei letzten Kurven wurden einem Artikel: P. Debye, Sächs. Akad. Ber. **86** (1934), 105 entnommen.

[11]) N. Kürti, Zeitschr. f. phys. Chem. *20* (1933), 305; man vergleiche auch W. F. Giauque u. D. P. McDougall, Phys. Rev. **43** (1933), 768; **44** (1933), 235.

für die Übergänge von einer Energiestufe zu einer anderen aufzuwenden ist. Schwierigkeiten liegen vielmehr darin, einen genügend guten Wärmekontakt herzustellen, aber es scheint, daß sie praktisch überwunden werden können.

In der Diskussion zum Vortrage hat Herr Gorter noch die unten abgedruckte Bemerkung gemacht, daß man bei den tiefsten Temperaturen, die erreicht worden sind, schon an den Einfluß der magnetischen Kernmomente wird denken müssen. Eine kleine Überschlagsrechnung zeigt, daß hier in der Tat sehr interessante Möglichkeiten eröffnet werden. Das Bohrsche Magneton hat die Größenordnung 10^{-20}. Denken wir nun an ein Feld von nur 10000 Gauss, so ist die magnetische Energie in bezug auf das Feld von der Größenordnung 10^{-16} erg. Andererseits ist die thermische Energie kT, d. h. von der Größenordnung $10^{-16}\,T$. Man wird daher für gewöhnliche paramagnetische Körper Sättigungserscheinungen zu erwarten haben bei Temperaturen von der Größenordnung $T = 1^0$ abs. Bekanntlich sind diese in der Tat im Temperaturgebiet von $T = 1$ bis $T = 10$ beobachtet worden. Nun ist aber das Kernmoment, das sich z. B. in der Hyperfeinstruktur der Spektrallinien äußert, rund 1000 mal so klein als das Bohrsche Magneton. Man muß daher erwarten, daß im Temperaturgebiet $T = 0{,}001$ bis $T = 0{,}01$ der Kernmagnetismus von großer Bedeutung werden kann. Bedenkt man andererseits, daß de Haas schon die Temperatur $T = 0{,}018$ erreicht hat, so hat man den Eindruck, daß bald direkte magnetische Experimente über den Kernmagnetismus möglich sein dürften.

Diskussionsbemerkungen

Keesom (Leiden): Ich möchte zwei Bemerkungen machen. Die erste ist, daß man die Wärmeleitung zwischen verschiedenen Kristallen bei den tiefsten Temperaturen fördern kann dadurch, daß man ein wenig Helium zufügt. Das Helium bewirkt dann entweder als kapillar an den Berührungsstellen anhaftende Flüssigkeit oder vielleicht auch als eine an der Oberfläche der Kristalle adsorbierte Schicht die Wärmeleitung.

Zweitens bemerke ich, daß die Temperatur in der Kelvinskala bei durch adiabatische Entmagnetisierung erhaltenen Temperaturen einfacher bestimmt werden kann durch kalorimetrische Messungen in Verbindung mit solchen über die adiabatische Entmagnetisierung. Dazu stellen wir uns vor, daß wir bei einer adiabatischen Entmagnetisierung ausgehen von T, H (Abb. 4) und bei einem zweiten Experiment von T, $H + dH$.

Wir markieren mittels eines geeigneten Thermoskops die Ausschläge, die den erhaltenen Temperaturen T' und $T' + dT'$ entsprechen. Falls bei der Temperatur T bekannt ist, wie die Magnetisierung vom Felde und von der Temperatur abhängt, so kann die Differenz dS berechnet werden. Messen wir jetzt kalorimetrisch die Wärmemenge,

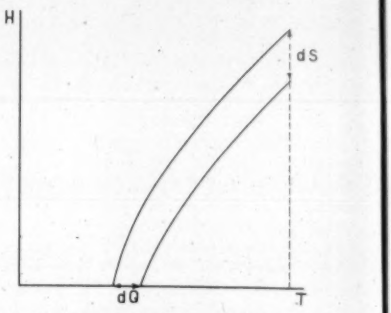


Abb. 4. Verfahren zur Festlegung der Temperaturskala für die ultra-tiefen Temperaturen

die nötig ist, um den abgekühlten Körper von T' auf $T' + dT'$ zu bringen, dann erhält man die Temperatur in der Kelvinskala aus

$$\frac{dQ}{dS} = T' .$$

Gorter (Haarlem): Die von Simon angegebenen Θ-Werte beziehen sich auf magnetische Ionen, die bei tiefen Temperaturen noch mehr als zweifache Entartung aufweisen. Man würde noch kleinere Werte für Θ erwarten, wenn man Ionen wie Cu^{++} oder Ce^{+++} untersuchen würde, für die bei tiefen Temperaturen nur noch die zweifache Kramers-Entartung vorliegt.

Zweitens möchte ich darauf hinweisen, daß experimentell schon Temperaturen erreicht worden sind, die als Ausgangspunkt zur Erreichung noch viel tieferer Temperaturen mit Hilfe von magnetischen Kernmomenten geeignet wären.

Schließlich möchte ich bemerken, daß unabhängig von der äußeren Form des Präparats die magnetische Wechselwirkung zwischen den magnetischen Ionen eine Grenze für die Temperaturerniedrigung mittels dieser Ionen darstellt. Das mittlere Feld der Nachbarionen ist bei den gebräuchlichen Substanzen mehrere Hundert Gauss. Erniedrigung des äußeren Feldes unterhalb dieses Wertes könnte kaum noch eine weitere bedeutende Erniedrigung der Temperatur ergeben.

(Eingegangen am 14. November 1934)

Zwei Vorlesungsversuche mit flüssigem Wasserstoff

Von K. Clusius, Göttingen

Inhalt: 1. Supraleitung. — 2. Vorführung von schwerem Wasserstoff. — Zusammenfassung.

1. Supraleitung

Die auffallendsten Eigenschaften beim Eintritt der Supraleitung lassen sich ohne Verwendung von flüssigem Helium oder Helium überhaupt mit der auf Abb. 1a skizzierten Versuchsanordnung vorführen. Zur Kühlung dient dabei flüssiger bzw. fester Wasserstoff, der unter stark vermindertem Druck bei $9{,}5^0$ abs. verdampft.

Der flüssige Wasserstoff wird durch das Röhrchen R in das doppelwandige Fläschchen H eingefüllt und vor zu starker Verdampfung durch das Dewargefäß L geschützt, das mit flüssiger Luft gefüllt ist. Während des Überfüllens des flüssigen Wasserstoffs entweicht der verdampfende Anteil durch den Schliff St, der darauf verschlossen wird. Beide Dewargefäße sind unversilbert. Um die flüssige Luft klar zu halten, wirft man einige Uranylnitratkriställchen ein. Diese laden sich bei der Abkühlung sehr stark elektrisch auf und halten alle in der Luft umherschwimmenden Trübungen von Eis oder fester Kohlensäure an ihrer Oberfläche fest[1]). Über eine Ausfriertasche U hinweg steht der Raum über dem flüssigen Wasserstoff durch eine 25 mm weite Leitung mit einer Gaedeschen 3-Stufenstrahlpumpe aus Stahl in Verbindung, deren Wirkung durch eine geeignete Vorpumpe unterstützt wird.

Der Supraleiter S hängt an einem 4teiligen Kabel K, das vakuumdicht eingeführt wird. Als Supraleiter dient ein 1 mm dickes und 30 mm langes Stäbchen aus Niobkarbid, dessen Sprungpunkt bereits bei $10{,}2^0$ abs. liegt[2]). Das Stäbchen ist an den Enden und an zwei weiter nach der Mitte zu gelegenen Stellen elektrolytisch verkupfert und an die Stromzuführungen weich angelötet. Das Schaltschema veranschaulicht Abb. 1b. Ein Akkumulator E von 2—4 Volt dient als Stromquelle und ist über einen als Potentiometer dienenden Schiebewiderstand W_1 von 120 Ohm Widerstand und ein Demonstrationsgalvanometer A (Bereich 1 bis 200 Milliampere) an den Supraleiter angeschlossen. Das Potentialgefälle wird mittels eines Dieselhorstschen Spiegelgalvanometers G, dessen Empfindlichkeit wieder durch ein Schiebepotentiometer W_2 variiert werden kann, gemessen.

Der Wasserstoff wird abgepumpt und zunächst zur Erstarrung gebracht. Durch seitliche Beleuchtung kann die von oben her entstehende weiße Kristallmasse von festem Wasserstoff gut sichtbar gemacht werden. Da während des Erstarrens die Temperatur bei $13{,}93^0$ abs. konstant bleibt, zeigt man, daß hier dicht oberhalb des Sprungpunktes das Ohmsche Gesetz noch gilt: der Ausschlag des Spiegelgalvanometers ist der durch das Amperemeter angezeigten Stromstärke direkt proportional.

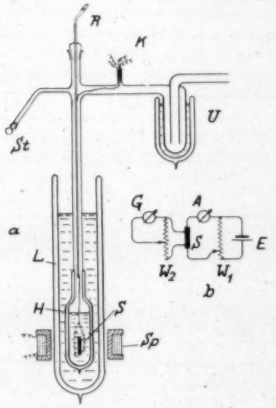


Abb. 1. Anordnung zur Vorführung der Supraleitung von Niobkarbid mittels festem Wasserstoff

Bei weiterer Abkühlung tritt Supraleitung ein, wie man durch Zurückgehen des Spiegelgalvanometers auf die Ruhelage sofort erkennt. Es lassen sich dann folgende Versuche ausführen:

1. Bei variierender Belastung des Supraleiters von 10—100 Milliampere erfolgt keinerlei Ausschlag des Spiegelgalvanometers; der Supraleiter stellt einen idealen Kurzschluß dar.

2. Man schaltet die Vorvakuumpumpe ab. Nach einiger Zeit steigt die Temperatur des festen Wasserstoffs über den Sprungpunkt. Bei erneutem Einschalten der Vorvakuumpumpe tritt wieder Supraleitung ein.

3. Mit Hilfe des Solenoids Sp, das ein Feld von einigen Hundert Gauss erzeugt, läßt sich noch die Zerstörung der Supraleitung durch ein kräftiges Magnetfeld vorführen. Während das Feld eingeschaltet ist, gibt das Spiegelgalvanometer denselben Ausschlag wie dicht oberhalb des Sprungpunktes; beim Ausschalten des Feldes verschwindet dieser Ausschlag wieder.

2. Vorführung von schwerem Wasserstoff

Infolge des großen Massenunterschiedes und der dadurch bedingten großen Verschiedenheit der

[1]) Vgl. z. B. J. Dewar, Collected papers. Cambridge, University press 1927.

[2]) W. Meissner, Zeitschr. f. Phys. **65** (1930), 30. Herrn Direktor Dr. Friedrich in Berlin bin ich für die Überlassung des NbC-Stäbchens zu bestem Dank verpflichtet.

Nullpunktsenergieen zeigen die Eigenschaften der beiden Wasserstoffisotopen erhebliche Unterschiede. Bei tiefen Temperaturen tritt diese Tatsache besonders deutlich hervor. So beträgt der Dampfdruck des schweren Isotops am Siedepunkt des leichteren (etwa 20,4° abs.) nur etwa $^1/_3$ Atm. Ferner liegt der Schmelzpunkt des leichten Isotops bei 13,93° abs., während schwerer Wasserstoff bereits bei 18,59° abs. erstarrt.

Die Verschiedenheit des Dampfdruckes und Schmelzpunktes läßt sich mit der durch Abb. 2 veranschaulichten Anordnung sehr gut objektiv sichtbar machen. Etwa $^1/_4$ Liter reiner schwerer Wasserstoff erfüllt bei Atmosphärendruck die Glaskugel K und das durch eine Kupferkapillare damit verbundene Manometer M_{D_2}. Gut geeignet ist ein Federrohrmanometer von 25 cm Skalendurchmesser und einem Meßbereich von 0,5 kg/cm² Überdruck bis 760 mm Hg Unterdruck[3]). An die Kugel schließt sich ein 6 mm weites Glasrohr an, das in ein Dewargefäß mit 20 mm breitem Sichtstreifen hineinragt.

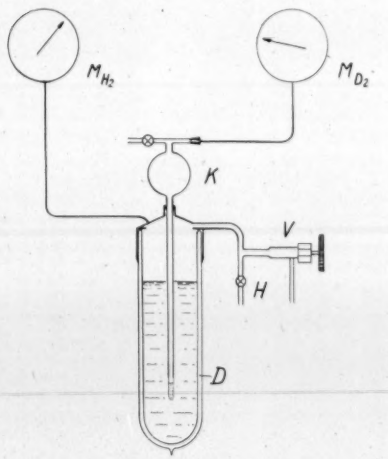


Abb. 2. Vorführung des Dampfdruck- und Schmelzpunktsunterschiedes von schwerem und leichtem Wasserstoff

Das Dewargefäß ist durch eine Haube mit Gummidichtung hermetisch verschlossen. Der Druck in ihm kann durch ein zweites Manometer M_{H_2} ebenfalls gut sichtbar abgelesen werden. Der verdampfende flüssige Wasserstoff wird durch den Hahn H ins Freie oder das Ventil V zu einer Ölpumpe geführt.

[3]) Firma Schaeffer & Budenberg, Magdeburg-Buckau.

Das Dewargefäß selbst ist auf einer optischen Bank[4]) so einjustiert, daß der Strahlengang unbehindert durch die Verspiegelung die Schschlitze durchsetzt. Zur Beleuchtung dient eine Bogenlampe mit Kondensor; die Wärmestrahlung wird durch eine verdünnte Kupfersulfatlösung und ein geeignetes Rauchglas beseitigt. Hinter dem Dewargefäß stehen eine Abbildungslinse und ein großes Umkehrprisma. Um das unterste Ende des Röhrchens verzerrungs- und schattenfrei ganz scharf projizieren zu können, ist es auf eine Länge von etwa 20 mm äußerst dünnwandig (Wandstärke 0,05 mm) gemacht. Dieser Kunstgriff bringt die Wirkung als Zylinderlinse, die gewöhnliche Glasrohre stets ausüben, praktisch zum Verschwinden. Es gelingt leicht, ein Bild des 5×20 mm großen Röhrchens und des durch die Sichtstreifen begrenzten Ausschnittes auf eine Fläche von 30×70 cm zu vergrößern.

Der flüssige Wasserstoff wird durch einen nicht gezeichneten Füllansatz eingelassen. In der Projektion kann das Herunterfließen und Abtropfen am Glasrohr gut beobachtet werden. Gleichzeitig füllt sich das Röhrchen etwa 10 mm hoch mit flüssigem schwerem Wasserstoff, während das Manometer M_{D_2} auf den entsprechenden Dampfdruck absinkt. Ist genügend flüssiger Wasserstoff eingefüllt, dessen Sieden und Perlen man im Bild ebenfalls gut beobachten kann, so wird H geschlossen und das Ventil V zur Pumpe geöffnet. Das Sinken des Dampfdrucks und damit der Temperatur wird an M_{H_2} verfolgt. Nach einigen Augenblicken kristallisiert der flüssige schwere Wasserstoff, und der von ihm erfüllte Anteil des Röhrchens wird dabei undurchsichtig, während der leichte Wasserstoff noch flüssig bleibt. Man kann das Experiment dadurch beenden, daß man den Wasserstoff im Dewargefäß so weit abpumpt, bis er seinerseits erstarrt, was erst bei einem Dampfdruck von 58,3 mm Hg geschieht. Der Dampfdruck des schweren Wasserstoffs beträgt dann nur noch 5 mm Hg.

Zusammenfassung

Eine Anordnung zur Vorführung der Supraleitung ohne die Benutzung von Helium wird beschrieben. Ferner wird über eine Apparatur zur Demonstration des Dampfdruck- und Schmelzpunktsunterschiedes von schwerem und leichtem Wasserstoff Mitteilung gemacht.

Die Anregung zu der Ausarbeitung dieses zweiten Experiments verdanke ich Herrn Prof. Dr. Eucken. Herrn Dr. Bartholomé bin ich für seine Hilfe bei den Vorbereitungen zu Dank verpflichtet.

[4]) Besonders geeignet sind die von Herrn Professor Pohl angegebenen Schwenkstative der Vereinigten Göttinger Werke. Dieser Firma bin ich für die kostenlose Bereitstellung der gesamten optischen und elektrischen Ausrüstung zu großem Dank verpflichtet.

(Eingegangen am 12. Oktober 1934)

Bericht über neuere Arbeiten zur Supraleitfähigkeit

Von W. Meißner, München

Inhalt: I. Auftreten der Supraleitfähigkeit. — II. Die mit der Supraleitung zusammenhängenden magnetischen Effekte. Zahl der Supraleitelektronen. Theorie. — Diskussion. — Literaturverzeichnis.

Die Arbeiten, über die ich hauptsächlich zu berichten habe, betreffen einerseits das Auftreten der Supraleitfähigkeit, andererseits die mit ihr zusammenhängenden magnetischen Effekte.

1. Auftreten der Supraleitfähigkeit

Keesom (1, 2)[1]) fand, indem er kleine Mengen thermisch gut isolierten flüssigen Heliums unter sehr stark vermindertem Druck sieden ließ, daß Aluminium bei 1,14° absolut und Zink bei 0,79° absolut supraleitend wird. Dagegen war nach seinen Versuchen Gold bei 0,73°, Silber, Magnesium, Wolfram bei 0,74°, Wismut, Eisen und Nickel bei 0,75°, Platin bei 0,77° absolut noch nicht supraleitend. Auch Phosphorbronze hatte bei 0,75° absolut noch normalen Widerstand, weshalb Keesom vermutet, daß auch Kupfer, das wohl eine für den Strom durchgehende Bahn in der Phosphorbronze bildet, bis herunter zu dieser Temperatur nicht supraleitend wird.

Simon und Kürti stellten fest, daß Kadmium bei etwa 0,6° supraleitend wird. Diese tiefe Temperatur erhielten sie durch Entmagnetisieren von Magnesiumammoniumsulfat.

Im ganzen kennt man bis jetzt 14 reine Metalle, die supraleitend werden. Ob bei den noch übrig bleibenden reinen Metallen, insbesondere auch bei den einwertigen, in noch tieferen, bis jetzt noch nicht erreichten Temperaturen, Supraleitung auftritt, werden hoffentlich bald Messungen in allertiefsten Temperaturen ergeben, die vielleicht mit Hilfe des magnetokalorischen Verfahrens möglich sein werden.

Betreffs der Frage, ob die Höhe des Sprungpunktes bei Anwendung von hochfrequentem Wechselstrom eine andere ist als bei Anwendung von Gleichstrom, haben neue Messungen von Burton, Wilhelm, Pitt und Young in Toronto ergeben, daß bis herauf zu $3 \cdot 10^7$ Hz der Sprungpunkt nicht geändert wird. Dadurch sind alle Folgerungen, die aus den früheren gegenteiligen Ergebnissen in Toronto gezogen wurden, hinfällig.

Burton, Wilhelm und Misener untersuchten in Toronto die Supraleitfähigkeit dünner Zinnschichten. Diese Schichten wurden bei den endgültigen Messungen elektrolytisch auf nichtsupraleitenden Drähten niedergeschlagen. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 wiedergegeben, und zwar für drei Schichten von 2 bis 3, 6 bis 8 und $10 \cdot 10^{-5}$ cm Dicke und bei verschiedenen Belastungsströmen. Je dünner die Schichten sind, um so tiefer liegt der Sprungpunkt und um so stärker ist die Abhängigkeit von der Strombelastung. Schichten, die dünner als etwa $2 \cdot 10^{-5}$ cm waren, wurden herunter bis zu 2° absolut nichtsupraleitend. Wichtig ist, daß die Schichten einen sehr hohen Restwiderstand hatten, der bei den dünnsten nur um etwa 6 v. H. kleiner als der Widerstand bei Zimmertemperatur war. Die von den Forschern benutzten Schichten verhalten sich danach nicht mehr wie kompaktes Material, während es nach den schönen Versuchen von R. Schulze durch Abtragen des Materials mittels Kathodenzerstäubung wenigstens bei Gold möglich ist, viel dünnere Schichten herzustellen, die sich noch durchaus wie kompaktes

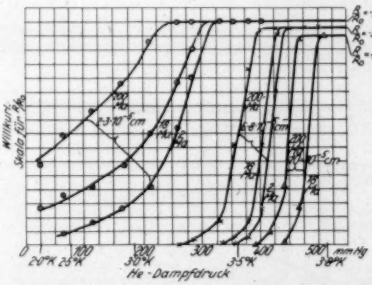


Abb. 1. Supraleitfähigkeit dünner Zinnschichten nach Burton, Wilhelm und Misener

Metall verhalten. Interessant ist nun folgendes: Die Torontoer Forscher stellten auch Versuche an, bei denen sie die Zinnschicht wieder mit einem nichtsupraleitenden Material bedeckten. Hatte die Zinnschicht eine Dicke von etwa $90 \cdot 10^{-5}$ cm, so war kein Einfluß der Deckschicht auf die Supraleitfähigkeit festzustellen. Dies ist in Übereinstimmung mit früheren Versuchen von mir, nach denen das Vorhandensein einer freien Oberfläche zwischen supraleitendem Metall und Isolator für das Zustandekommen der Supraleitfähigkeit nicht erforderlich ist. Bei ihren dünnsten Zinnschichten aber erhielten die Torontoer Forscher wohl einen Sprung des Widerstandes, aber erheblichen Restwiderstand. Die Forscher ziehen daraus den Schluß, daß die Grenzfläche zwischen supraleitendem Metall und Isolator für die Supraleitfähigkeit eine wesentliche Rolle spielt. Sie glauben, daß eine merkliche Legierung der Zinnschichten mit den Deckschichten, die ebenfalls elektrolytisch niedergeschlagen wurden, nicht eingetreten sein könne. Mit Rücksicht auf den sehr hohen Restwiderstand der dünnen Schichten, der beweist, daß sie nicht als kompakt angesehen werden

[1]) Vgl. das Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit.

können, möchte ich umgekehrt glauben, daß die Atome der Deckschichten in die Zwischenräume zwischen den Zinnteilchen der Zinnschicht eingedrungen waren und so den Restwiderstand hervorriefen. Aus früheren Versuchen von Holm und mir ist bekannt, daß Supraleiter auch bei loser Berührung unterhalb des Sprungpunktes keinen Übergangswiderstand geben, woraus es verständlich wird, daß auch nicht völlig kompakte Zinnschichten supraleitend werden, wenn die kleinen Zwischenräume nicht durch ein fremdes, nichtsupraleitendes Material ausgefüllt werden. Die Forscher bedeckten die Zinnschichten auch mit isolierenden Häuten, wobei die Supraleitfähigkeit bestehen blieb. Bei der Art der Herstellung der isolierenden Häute kann man aber nicht annehmen, daß dieselben in die Lücken der Zinnschichten eindringen.

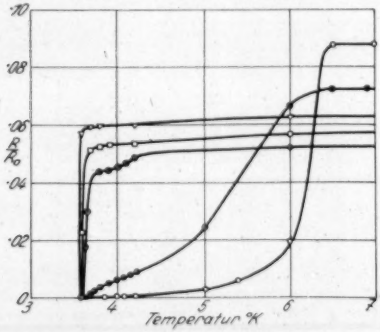


Abb. 2. Sprungkurven für eutektische Sn–Tl-Legierung mit 45 v. H. Tl nach Allen

○ Gegossen
◉ Auf 50 v. H. Dicke gezogen
⊙ „ 4,5 v. H. Dicke ausgewalzt
□ „ 1,5 v. H. „ „
△ „ 0,5 v. H. „ „

Auch über die Supraleitfähigkeit von Legierungen wurden in Toronto von Allen in der letzten Zeit ausführliche Untersuchungen angestellt. Im allgemeinen wurden dabei die Ergebnisse, die früher im Charlottenburger Kältelaboratorium bei der Untersuchung ganzer Legierungsreihen erhalten wurden, bestätigt: Die Kurve, die die Abhängigkeit der Sprungpunkttemperatur von der Konzentration angibt, läßt die Konstitution der Legierung deutlich erkennen. Gewisse Unterschiede hinsichtlich der Ergebnisse sind bei dem System Thallium–Zinn vorhanden. Doch hängen zweifellos die Ergebnisse erheblich von der Vorbehandlung des Materials ab, die bei uns immer in längerem Tempern bestand. Wie stark der Einfluß der Vorbehandlung ist, geht aus den in Abb. 2 dargestellten interessanten Versuchen Allens an der eutektischen Thallium–Zinnlegierung mit 45 v. H. Tl hervor. Seltsamerweise wird bei dieser Legierung die Sprungkurve danach um so steiler, je stärker das Material ausgewalzt war, während im allgemeinen, insbesondere bei reinen Metallen, die Sprungkurve von hartem Material flacher ist wie die von weichem, getempertem Material. Vielleicht werden in der eutektischen Legierung die supraleitenden Bestandteile durch das Auswalzen in engeren Zusammenhang gebracht als sie ursprünglich waren.

Betreffs der Supraleitfähigkeit von chemischen Verbindungen wurden in der letzten Zeit keine wesentlich neuen Feststellungen gemacht.

2. Die mit der Supraleitung zusammenhängenden magnetischen Effekte. Zahl der Supraleitelektronen. Theorie

Setzt man einen Supraleiter bei konstanter Temperatur einem wachsenden äußeren Magnetfeld aus, so verschwindet bei einer bestimmten Größe des Feldes, dem „Schwellenwert" desselben, die Supraleitfähigkeit. Hat man einen längeren zylindrischen Draht und mißt die magnetische Feldstärke in größerer Entfernung von dem Draht, so erhält man nach älteren Leidener Messungen folgendes: Ist das Magnetfeld senkrecht zur Drahtachse gerichtet, so ist der Schwellenwert desselben, bei dem die Supraleitfähigkeit verschwindet, etwa halb so groß, wie wenn es parallel zur Drahtachse gerichtet ist. Von Laue erklärte dies vor 2 Jahren, indem er nach dem Vorgange von Lippmann die Maxwellsche Theorie für einen vollkommenen Leiter mit der konstanten Permeabilität 1 zugrunde legte, in folgender Weise: Maßgebend für das Verschwinden der Supraleitfähigkeit ist die größte tangentielle Komponente des Magnetfeldes. Dieselbe ist im Falle des transversalen Magnetfeldes doppelt so groß wie im Falle des longitudinalen Feldes, weil im ersteren Falle die Kraftlinien, die nach der Maxwellschen Theorie in den Supraleiter nicht eindringen können, an der Oberfläche zusammengedrängt werden.

Die Anschauungen v. Laues wurden von de Haas, Voogd und Casimir-Jonker in Leiden nachgeprüft. Bei einem kreisförmigen Draht erhielten sie für den Schwellenwert des Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ im transversalen Falle 58 v. H. von dem Wert im longitudinalen Falle. Bei Drähten mit elliptischem Querschnitt waren die Ergebnisse die in Tab. 1 angegebenen.

Tabelle 1
Draht mit elliptischem Querschnitt

Feldrichtung	Schwellenwert von $\mathfrak{H}$	
	ber.	beob.
∥ Längsachse	65,0	67,2
⊥ Längsachse	40,59	54,5

Qualitativ werden danach die Ergebnisse v. Laues bestätigt, im einzelnen aber sind Ab-

weichungen vorhanden. Sie hängen wohl damit zusammen, daß nach neuen, v. Laue seinerzeit noch unbekannten Messungen von de Haas und Frau Casimir-Jonker das Feld nur allmählich in den Supraleiter eindringt und daß der Widerstand daher erst bei höherer Feldstärke wahrnehmbar wird, als der Vernichtung der Supraleitung an der Oberfläche entspricht.

Bevor ich auf diese Messungen eingehe, möchte ich noch einige Versuche über Hysteresiserscheinungen besprechen. de Haas, Voogd und Frau Casimir-Jonker nahmen Sprungkurven bei äußerem konstanten Magnetfeld auf und erhielten dabei beispielsweise die in Abb. 3 dargestellte Hysteresisschleife. Hierbei waren die einzelnen Meßpunkte

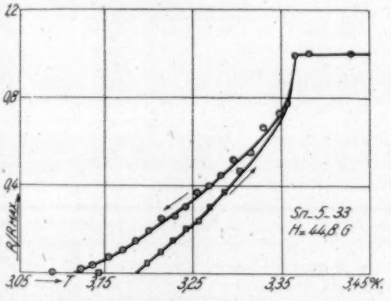


Abb. 3. Übergangskurven mit Hysteresis in konstantem, transversalem Magnetfeld für Sn-Einkristalle nach de Haas, Voogd und Jonker

in der üblichen Weise gewonnen: Es wurde mit Kompensationsapparat gearbeitet und der Meßstrom bei jeder Beobachtung zur Elimination von Thermokräften kommutiert. Ich selbst habe Versuche an Zinneinkristallen angestellt bei sehr kleinem äußeren Magnetfeld, nämlich im Erdfeld. Dabei ergab sich die in Abb. 4 dargestellte Hysteresisschleife, sofern der Meßstrom nicht kommutiert wurde, sondern der Widerstand einfach aus der Veränderung des Galvanometerausschlages, der durch die Spannung an den Enden des Supraleiters geliefert wird, entnommen wurde. Man sieht, daß die Hysteresiserscheinungen sehr viel größer werden, wenn man den Meßstrom nicht kommutiert. Dies hängt zweifellos mit der Veränderung der Permeabilität der Supraleiter bei Eintritt der Supraleitfähigkeit zusammen, die Meißner und Ochsenfeld auffanden. Ja die Hysteresiserscheinungen waren es, die mich zuerst auf die Wahrscheinlichkeit der Permeabilitätsänderung hinleiteten. Würde die Verteilung des Meßstromes und seines Magnetfeldes sich bei Eintritt der Supraleitung nicht ändern, so wäre keinerlei Grund für das Auftreten der Hysteresiserscheinungen vorhanden.

Über die Permeabilitätsänderung bei Eintritt der Supraleitfähigkeit habe ich bereits auf der Physikertagung des vergangenen Jahres berichtet. Inzwischen sind die Messungen, an denen seit Februar

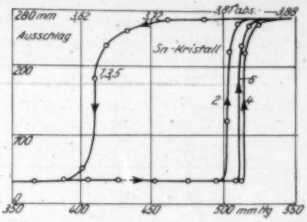


Abb. 4. Übergangskurven mit Hysteresis ohne Magnetfeld für Sn-Einkristalle bei nicht unterbrochenem Meßstrom nach Meißner

dieses Jahres Dr. Heidenreich beteiligt ist, verfeinert worden, und es ist eine etwas ausführlichere Mitteilung in der Zeitschrift für die gesamte Kälteindustrie erschienen. Ich möchte hier nur die wesentlichsten Punkte kurz wiedergeben: Hat man einen kreiszylindrischen, möglichst langen Supraleiter in einem senkrecht zu ihm gerichteten schwachen Magnetfeld und erniedrigt die Temperatur bis unter die Sprungpunkttemperatur, so werden die Kraftlinien aus dem Supraleiter nach außen herausgedrängt, etwa entsprechend Abb. 5. Es wurde dies mit einer kleinen Prüfspule festgestellt, die mit einem ballistischen Galvanometer verbunden und um 180° schwenkbar war, so daß man die Stärke des Magnetfeldes, die ursprünglich etwa 5 Gauss betrug, vor und nach Eintritt der Supraleitfähigkeit

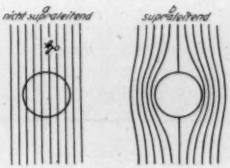


Abb. 5. Veränderung des Magnetfeldes beim Unterschreiten des Sprungpunktes nach Meißner

messen konnte. Die Anfangslage der Spulenebene war außerdem einstellbar, so daß durch Veränderung derselben die Richtung der Maximalintensität des Feldes bestimmbar war. Bei den letzten Messungen war die Spule ferner um den Zylinder herum auf zwei verschiedenen Kreisen schwenkbar angeordnet, so daß man das ganze Kraftlinienbild um den Supraleiter herum aufnehmen konnte. In Abb. 6 ist die Richtung der Spulenfläche, also die Richtung senkrecht zum Magnetfeld beim maximalen ballistischen Ausschlag für verschiedene Stellen der beiden Kreise

von 12 und 20 mm Durchmesser, auf der die Spule bewegt werden konnte, durch kleine Striche angegeben. Die untersuchten Stellen sind durch den Wert des in der Abbildung eingetragenen Winkels α gekennzeichnet. Der Durchmesser $\alpha = 0$ bzw. $\alpha = 180^0$ entspricht der ursprünglichen Richtung des homogenen Feldes $\mathfrak{H}_0$. Daß die Richtungen für

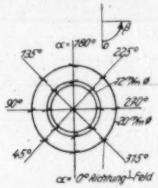


Abb. 6. Richtung der magnetischen Feldstärke um den Supraleiter nach Unterschreiten des Sprungpunktes nach Meißner und Heidenreich

$\alpha = 90$, 180 und 270^0 nicht parallel und senkrecht $\mathfrak{H}_0$ sind, beruht zum Teil darauf, daß die Kreise mit 12 und 20 mm Durchmesser nicht genau konzentrisch zur Kristallachse waren. Zum Teil sind aber wohl auch Kristalleigenschaften, kleine Kristallfehler oder kleine Abweichungen des ursprünglichen Feldes von völliger Homogenität dafür verantwortlich zu machen. In Abb. 7 sind die Spulenstellungen entsprechend Abb. 6 noch in ein Kraftlinienbild eingetragen, das für den Wert $\mu = 0$ der Permeabilität des Supraleiters berechnet und konstruiert wurde,

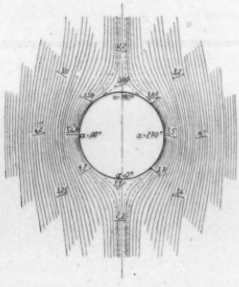


Abb. 7. Für den Fall $\mu = 0$ berechnete und experimentell gefundene Größe des Magnetfeldes um den Supraleiter nach Unterschreiten des Sprungpunktes nach Meißner und Heidenreich

wobei die Dichte der Kraftlinien die Feldstärke in willkürlichem Maß angibt und die Zahl an den kleinen Strichen der beobachteten Zahl der die Spule durchsetzenden Kraftlinien im gleichen Maßstab entspricht. In Abb. 8 ist der maximale ballistische Ausschlag für die verschiedenen untersuchten Punkte der beiden Kreise, also für die verschiedenen Werte von α aufgetragen. Daß für $\alpha = 0$ und 180^0 der Ausschlag auf dem 12-mm-Kreis nicht Null ist, ist offenbar schon dadurch bedingt, daß mit der Spule nicht das Feld auf der Kristalloberfläche selbst gemessen wird, sondern noch in 1 mm Entfernung. Auf dem 20-mm-Kreis sind die Feldschwankungen schon viel geringer, und in noch größerer Entfernung würde man natürlich wieder ein nahezu homogenes Feld finden. Das dargestellte Feld

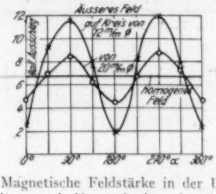


Abb. 8. Magnetische Feldstärke in der Umgebung des Supraleiters nach Unterschreiten des Sprungpunktes nach Meißner und Heidenreich

änderte sich im Laufe der Zeit nicht, sondern war auch nach 2 Std. noch nach Richtung und Größe dasselbe. In Tab. 2 sind noch die gemessenen Intensitäten mit denen für den Fall $\mu = 0$ zu erwartenden tabellarisch zusammengestellt.

Tabelle 2

Beobachtete und berechnete Feldstärken nach Eintritt der Supraleitfähigkeit

α	Kreis 12 mm Durchmesser $\mathfrak{H}$		Kreis 20 mm Durchmesser $\mathfrak{H}$	
	beob.	ber.	beob.	ber.
0	1,12	0,6	2,2	2,41
45	4,3	4,29	3,25	3,43
90	5,4	5,47	4,0	4,0
135	3,59	3,71	3,0	3,2
180	0,89	0,83	2,23	2,48
225	3,85	4,04	3,21	3,35
270	5,5	5,78	4,13	4,18
315	3,7	3,86	3,38	3,38

Die Übereinstimmung muß als recht gut bezeichnet werden. Alles in allem muß man wohl sagen, daß der Kraftlinienverlauf nach Eintritt der Supraleitfähigkeit dem Fall $\mu = 0$ ziemlich weitgehend entspricht.

Anders ist die Sachlage, wenn man das Feld im Inneren eines röhrenförmigen Supraleiters ausmißt. Zunächst wurden Versuche mit einem polykristallinen Bleiröhrchen angestellt. In der Bohrung des Röhrchens sank die Feldstärke nach Unterschreiten des Sprungpunktes nicht auf Null, wie man erwarten sollte, wenn die Permeabilität in der Wandung überall Null wäre, sondern der Mittelwert der Feldstärke, der allein gemessen werden konnte, stieg sogar um etwa 5 v. H. an. Nach Ausschalten des Feldes änderte sich die Feldstärke in der Bohrung nicht merklich. An der äußeren Oberfläche des Röhrchens blieb bei $\alpha = 0$ und $\alpha = 180^0$ nach Ausschalten des äußeren Feldes eine

Feldstärke von etwa 10 v. H. der ursprünglichen des homogenen Feldes bestehen.

Versuche mit einem röhrenförmigen Zinneinkristall hatten etwas andere Ergebnisse: Auch bei ihm stieg die Feldstärke nach Unterschreiten des Sprungpunktes im Innern etwas an. Aber nach Ausschalten des äußeren Feldes sank die Feldstärke im Innern stark ab. Im einzelnen sind die Ergebnisse aus Abb. 9 zu ersehen. Die ausgezogene horizontale Linie entspricht dem homogenen Feld

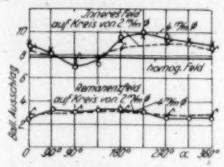


Abb. 9. Magnetische Feldstärke in der Bohrung des Zinneinkristallrohres nach Meißner und Heidenreich

vor Eintritt der Supraleitfähigkeit, die Kurven dem Feld nach Eintritt der Supraleitfähigkeit auf Kreisen von 2 und 4 mm Durchmesser, wobei α wieder die benutzte Stelle festlegt. Der größere Kreis lag nahe der Oberfläche des Zinnrohres, so daß die innere Wandung beim Umschlagen der Prüfspule gerade nicht berührt wurde. Man sieht, daß erstens das Feld für die verschiedenen Punkte der Kreise verschiedene Stärke hat und daß es zweitens im Mittel um etwa 10 v. H. stärker ist als das ursprüngliche homogene Feld. Schaltete man das äußere Feld aus, so blieb im Innern das in Abb. 9 dargestellte remanente Feld bestehen. Auch dies änderte sich nicht im Laufe der Zeit, sondern hatte nach 2 Std. noch dieselbe Größe, auch bei stärkerer Senkung der Temperatur. Wurde nun das äußere Feld wieder eingeschaltet, so entstand außen wieder etwa die der Permeabilität Null entsprechende Feldverteilung. Im Innern aber stellte sich nicht wieder der in Abb. 9 im oberen Teil dargestellte Zustand ein, sondern die Feldstärke stieg nur um 3—4 v. H. über dem Wert des in Abb. 9 angegebenen Remanenzfeldes. Beim Wiederumschalten entstand wieder dasselbe Remanenzfeld. Die kleine Erhöhung um einige Prozent trat bei jedem Einschalten wieder ein. Nach hundertmaligem Ein- und Ausschalten des äußeren Feldes war das Remanenzfeld noch völlig unverändert.

Auf die mögliche Erklärung dieser seltsamen Erscheinungen im Innern des Blei- und Zinnrohres möchte ich hier nicht näher eingehen, sondern nur so viel sagen, daß wesentlich für sie sein dürfte, daß die im Innern befindliche magnetische Energie durch eine supraleitende Schicht nicht ohne weiteres heraus kann. Außerdem verhält sich polykristallines Material offenbar wesentlich anders als Einkristalle. Vielleicht verschwindet das remanente Feld bei einem idealen Einkristall völlig.

Auf die entsprechenden Versuche mit zwei parallelen zylindrischen Supraleitern, durch die auch von außen her ein Strom hindurchgeschickt werden konnte, kann ich hier nicht näher eingehen. Die Ergebnisse entsprechen dem eben Dargelegten auch hinsichtlich des magnetischen Feldes der hindurchgesandten Ströme.

Die Änderung der Permeabilität bei Eintritt der Supraleitfähigkeit wurde durch Versuche in Leiden, in Toronto, in Oxford und in Charkow bestätigt. de Haas und Frau Casimir-Jonker verwandten einen Zinneinkristall, der (Abb. 10) 3 Bohrungen

Abb. 10. Versuchsanordnung von de Haas und Casimir-Jonker

parallel zur Achse im Zentrum und in 1 mm Entfernung von der Oberfläche hatte. Die Feldstärke in diesen drei Bohrungen wurde mit Hilfe von Wismutwiderstandsdrähten festgestellt. Auch die Leidener Forscher fanden, daß die Feldstärke in den äußeren Bohrungen nahezu auf Null sank, in der zentralen Bohrung dagegen etwas anstieg.

de Haas und Mitarbeiter benutzten ihre Meßanordnung auch noch in folgender Weise: Sie schalteten unterhalb des Sprungpunktes das transversale Magnetfeld ein und steigerten es allmählich bis über den Schwellenwert. Mit den Wismutwiderstandsdrähten konnte dabei festgestellt werden, daß das Magnetfeld nur allmählich nach Überschreitung des Schwellenwertes von der Oberfläche her in den Zinnkristall eindringt. Dies erklärt, wie schon oben erwähnt, die Abweichungen der Experimente von dem nach v. Laues Entwicklungen zu Erwartenden.

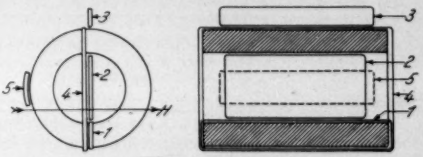


Abb. 11. Versuchsanordnung von Tarr und Wilhelm

Burton (2) sowie Tarr und Wilhelm verwendeten folgende Anordnung (Abb. 11). Ein Rohr aus polykristallinem Zinn war in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise mit Windungen versehen, und es wurde die Änderung des Magnetflusses durch die Spulen bei Eintritt der Supraleitfähigkeit mit Hilfe eines Flußmessers untersucht. Es ergab sich wieder, daß das Feld im Außenraum etwa dem

bei der Permeabilität Null des Zinns zu Erwartenden entsprach, im Innern aber anstieg, nach Angabe von Burton um etwa 35 v. H.

Mendelssohn und Babbit verwandten eine Kugel sowie eine Hohlkugel aus Zinn und untersuchten das magnetische Moment derselben nach Ausschalten des äußeren Magnetfeldes. Es betrug bei der Kugel nur etwa $^1/_6$ von dem magnetischen Moment, das bei Einfrieren des Magnetfeldes im Innern zu erwarten war, war aber nicht Null, wie es sein müßte, wenn die Permeabilität überall im Innern des Zinns Null geworden wäre. Hierbei muß man jedoch in Betracht ziehen, daß die Forscher im Gegensatz zu mir starke Magnetfelder verwandten, so daß der Schwellenwert bei der Endtemperatur wesentlich ist. Bei einer Hohlkugel war das magnetische Moment 2—3mal so groß wie bei der Vollkugel, offenbar wegen der im Innern der Hohlkugel bestehen bleibenden magnetischen Energie, also in Übereinstimmung mit den oben angegebenen Messungen in Berlin, Leiden und Toronto.

Diese Änderung der Permeabilität muß nun bei fast allen die Supraleitfähigkeit betreffenden Messungen berücksichtigt werden. Ich erwähnte schon oben, daß nur durch sie die Hysteresiserscheinungen bei Aufnahme der Sprungkurve mit konstantem Strom verständlich werden. Keesom und Kok (1,2) haben gezeigt, daß sie auch bei den Messungen über die Änderung der spezifischen Wärme am Sprungpunkt bei Anwesenheit eines Magnetfeldes in Betracht gezogen werden müssen. Da Herr Keesom in seinem Vortrag über diese kalorischen Messungen ausführlicher berichten wird, brauche ich selbst nicht näher auf sie einzugehen. Gorter und Casimir haben versucht, eine thermodynamische Theorie der kalorischen Effekte unter Berücksichtigung der Permeabilitätsänderung zu geben. Ihr Gedankengang ist kurz folgender:

Sie nehmen an, daß im supraleitenden Zustand die Permeabilität immer Null ist. Das im Innern der Hohlzylinder bei Unterschreiten des Sprungpunktes bestehen bleibende Feld erklären sie dadurch, daß Teile der Rohrwandung nichtsupraleitend bleiben, wegen eines dort vorhandenen, den Schwellenwert überschreitenden Magnetfeldes, dessen Kraftlinien sich so außerhalb des Rohres schließen können. Mit dieser Annahme scheinen mir aber vorläufig die Versuche mit dem röhrenförmigen Zinneinkristall nicht vereinbar zu sein. — Gorter und Casimir wenden ferner die beiden Hauptsätze der Thermodynamik auf Magnetisierungsvorgänge an, bei denen die Grenze zwischen Supraleitung und Nichtsupraleitung durchschritten wird. Sie benutzen dabei Kreisprozesse oder rechnen mit der freien Enthalpie, was beides zum gleichen Ergebnis führt. Sie leiten auf diese Weise eine Formel ab, die Rutgers schon früher aufgestellt hatte und die gestattet, die Abhängigkeit des magnetischen Schwellenwertes von der Temperatur aus dem Sprung der spezifischen Wärme bei Eintritt der Supraleitung zu berechnen. Die Forscher kommen weiter in Übereinstimmung mit den Versuchen von de Haas und Mitarbeitern zu dem Ergebnis, daß bei der Vernichtung der Supraleitfähigkeit durch ein Magnetfeld das letztere nur allmählich in den Körper eindringt, so daß zunächst ein supraleitender Kern übrigbleibt. Allerdings steht dieser Auffassung die Schwierigkeit entgegen, daß die Feldstärke an der Oberfläche des Supraleiters dabei so sinken würde, daß dort wieder Supraleitfähigkeit eintreten würde. Deshalb werden Gorter und Casimir dazu geführt, fadenförmige, nicht supraleitende Gebiete anzunehmen.

Da die Herren Gorter und Casimir selbst heute über die Fortführung ihrer Untersuchungen berichten werden, mögen diese kurzen Bemerkungen genügen.

Die Änderung der Permeabilität ist nicht die einzige Abweichung von dem, was nach der gewöhnlichen Maxwellschen Theorie des vollkommenen Leiters mit konstanter Permeabilität zu erwarten ist. Becker, Heller und Sauter sowie Braunbek haben dargelegt, daß wegen der Trägheit der Elektronen die beim Ausschalten eines Magnetfeldes und dergleichen entstehenden Ströme nicht streng als Oberflächenströme angesehen werden dürfen, sondern in einer räumlich ausgedehnten Schicht von etwa 10^{-6} cm Dicke fließen müssen. Braunbek hat auch ein Experiment vorgeschlagen, mit Hilfe dessen man vielleicht eine untere Grenze für die Zahl der an der Supraleitfähigkeit pro Kubikzentimeter beteiligten Elektronen ermitteln könnte. Der Versuch besteht darin, daß man das Eindringen eines im Außenraum eingeschalteten Magnetfeldes in einen von einer dünnen supraleitenden Schicht eingeschlossenen Raum mißt. Doch liegt der Effekt wahrscheinlich an der Grenze des Meßbaren.

Auch aus Versuchen über den Strom, der in einer supraleitenden Kugel entsteht, wenn man sie in Rotation versetzt, kann man nach den Rechnungen von Becker, Heller und Sauter die Zahl der Supraleitelektronen entnehmen.

Der analoge Fall eines rotierenden Kreisrings, der plötzlich angehalten wird, wurde von Meißner und Grassmann behandelt. Es ergibt sich in erster Näherung, falls der Ring dünn gegen seinen Durchmesser ist, für den Endstrom:

$$J_\infty = -\,v_0\,\frac{1}{\dfrac{U}{Ne}+\dfrac{Le}{mU}},$$

Hierbei ist v_0 die ursprüngliche Umfangsgeschwindigkeit des Ringes, N die gesamte Zahl der Supraleitelektronen im Ring, U und L Umfang und Selbstinduktion des Ringes, e und m Ladung und Masse des Elektrons. Leider zeigt eine numerische Überschlagsrechnung, daß auch dieser Effekt an der

Grenze des Meßbaren liegt, besonders auch deswegen, weil das zweite Glied im Nenner immer groß gegen das erste Glied wird.

London plant Versuche zur Bestimmung der Zahl der Supraleitelektronen, die auf folgendem Gedanken beruhen: Wegen der Trägheit der Supraleitelektronen ist bei hochfrequentem Wechselstrom im Innern des Supraleiters ein gewisses elektrisches Feld zu erwarten und daher Joulesche Wärme durch Bewegung auch der nichtsupraleitenden Elektronen. Einfach werden auch diese Versuche nicht sein.

Die wellenmechanische Theorie der Supraleitung ist bisher wenig weit gediehen. Herr Schachenmeier wird heute über die Fortführung seiner diesbezüglichen Versuche berichten. Auch Brillouin hat eine wellenmechanische Erklärung der Supraleitung versucht, ohne allerdings bis zu einer genauen Ausarbeitung vorzudringen. Bis jetzt ergibt sich aber nach seinen Überlegungen, daß die Supraleitfähigkeit allmählich eintreten müßte. Für das hauptsächliche Charakteristikum der Supraleitung, den Widerstandssprung, kann auch er keine Erklärung geben.

Vielleicht entstehen beim Eintritt der Supraleitung im Innern des Supraleiters ungeordnete geschlossene Ströme, die eine verhältnismäßig große Zahl von Atomen umschließen. Mit ihrer Hilfe läßt sich die Änderung der Permeabilität verstehen. Für ihre Bildung ist nur ein kleiner Bruchteil der gewöhnlichen Leitungselektronen notwendig, was in Übereinstimmung mit dem Verhalten der Wärmeleitung am Sprungpunkt steht. Bei Anwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes würde ein Teil der kleinen Kreisströme (die wegen ihrer statistischen Unordnung wohl ständig vergehen und neu entstehen) sich zu makroskopischen, supraleitenden Strömen zusammensetzen können. Natürlich ist aber diese Anschauung zunächst nur eine reine Hypothese, deren Zulässigkeit theoretisch und experimentell weiter zu prüfen wäre.

Diskussion

F. Hund: Die Bemerkung über die Auffassung, die den Supraleiter als vollkommenen Leiter ($\mathfrak{E} = 0$) betrachtet, könnte vielleicht mißverstanden werden. Es sieht doch so aus, als seien die Versuchsergebnisse verständlich mit den beiden unabhängigen Annahmen, daß beim stationären Falle im Supraleiter $\mathfrak{E} = 0$ und $\mathfrak{B} = 0$ sei. Die erwähnten, zunächst wie Unstimmigkeiten aussehenden Erscheinungen bedeuteten dann, daß die Ausdehnung des supraleitenden Zustandes nicht mit der des ganzen Metallstückes zusammenfiele. Auch die von Becker, Heller, Sauter und Braunbek gegebene theoretische Erweiterung auf nichtstationäre Fälle mit $\mathfrak{E} = \gamma \cdot \dot{\mathfrak{s}}$ ($\mathfrak{s}$ ist Stromdichte) hat nur Einfluß auf ganz dünne Schichten; vernachlässigt man sie, so gilt immer $\mathfrak{E} = 0$ im supraleitenden Zustande.

W. Meißner: Man hatte früher angenommen, daß die Permeabilität sich am Sprungpunkt nicht ändert und daß daher das Magnetfeld im Supraleiter bei Unterschreitung des Sprungpunktes einfriert. Die aufgefundene plötzliche Änderung der Permeabilität am Sprungpunkt ist aus der Maxwellschen Theorie nicht zu entnehmen, und insofern kann man wohl von einem Versagen derselben betreffs der Supraleitung sprechen.

F. Hund: Man kann nicht ohne weiteres hoffen, aus der vom Vortragenden erwähnten Überlegung von Braunbek die Zahl der freien Elektronen zu erhalten. Denn wesentlich dafür ist die Annahme für die Abweichung vom stationären Fall, und da ist nur für $\mathfrak{E}$ eine plausible Annahme gemacht, während natürlich auch für $\mathfrak{B}$ eine Trägheit angenommen werden müßte; über sie kann man aber wohl noch nichts Quantitatives sagen.

C. J. Gorter: Herr Meißner hat mich aufgefordert, die von Casimir und mir vorgeschlagenen Erklärungsmöglichkeiten für seine Versuche mit Hohlzylinder anzugeben. Schon vor der Meißnerschen Entdeckung haben sowohl die Leidener Messungen der sogenannten transversalen magnetischen Zerstörung als auch die thermodynamische Behandlung derartiger Fälle es nahegelegt anzunehmen, daß bei manchen Versuchen ein Teil des Metalls supraleitend ist, während andere Teile im normalen Zustand sind. Andererseits wäre die Annahme, daß im supraleitenden Zustand immer $\mathfrak{B} = 0$ ist, sehr willkommen zur Verständlichmachung der Tatsache, daß die magnetische Zerstörung der Supraleitfähigkeit ein reversibler Prozeß zu sein scheint. Diese Annahme wird nun mit der auch schon aus klassischen Versuchen von Kamerlingh Onnes und Tuyn bekannten Tatsache, daß in einem anscheinend supraleitenden Metallstück manchmal $\mathfrak{B} \neq 0$ zu sein scheint, verträglich, wenn man die Möglichkeit ins Auge faßt, daß sich im Metall supraleitende Ringe bilden. Aus derartigen Ringen können die Kraftlinien nicht (auf reversiblem Wege) verschwinden, so daß auch bei den tiefsten Temperaturen immer Teile des Metalls nichtsupraleitend bleiben. Auf diese letzte Tatsache weisen neuerdings auch Keesoms kalorische Messungen hin.

Unter Heranziehung potentialtheoretischer Überlegungen kann man zeigen, daß das (tangential gerichtete) Magnetfeld an der Grenze vom supraleitenden und nicht supraleitenden Gebiet genau den Wert der kritischen Feldstärke bei der betrachteten Temperatur haben müßte. Dieses letzte Resultat wäre auch in Übereinstimmung mit der schon vor zwei Jahren von v. Laue aufgestellten Vermutung, daß die magnetische Zerstörung einsetzt, sobald an irgendeinem Punkte des Supraleiters die Tangentialfeldstärke gleich der kritischen Feldstärke wird.

Mehr als diese Erklärungsmöglichkeit der vielen vorliegenden Experimente können wir noch nicht geben, da die genaue Angabe der Gebiete, die in einem bestimmten Falle zuerst supraleitend werden, keineswegs einfach zu sein scheint.

W. Meißner: Der Annahme, daß im Supraleiter stets $\mathfrak{B} = 0$ ist, scheint mir vor allem der Versuch mit dem remanenten Feld im Zinneinkristallröhrchen zu widersprechen, bei dem außerhalb desselben überhaupt kein Feld nachweisbar war. Hier muß man also zunächst annehmen, daß die Kraftlinien sich in der Wandung des Zinnröhrchens schließen. Eventuell kommen allerdings Fehlstellen des Kristalls als Schließungsstellen in Frage*).

R. Becker: Man sollte meinen, daß es für das Remanenzfeld und dergleichen wichtig ist, von welcher Stelle aus der abgekühlte Körper supraleitend wird. Versuche hierüber wären wichtig.

W. Meißner: Wir haben derartige Versuche angestellt. Das Zinneinkristallrohr wurde außen mit einem Vakuummantel umgeben, so daß die Abkühlung sicher von innen her erfolgte, während vorher dies sicher nicht der Fall war. Trotz der anderen Abkühlungsart blieben alle Effekte völlig ungeändert.

M. v. Laue: Wenn die besprochenen Versuche die Anwendbarkeit der Idee des vollkommenen Leiters mit konstanter Permeabilität zu widerlegen scheinen, lohnt sich vielleicht die experimentelle Prüfung eines Satzes über die Verteilung des Stroms zwischen parallel geschalteten Supraleitern[2]). Sie soll bei vollkommenen Leitern so sein, daß die magnetische Energie ein Minimum wird. Wendet man diesen Satz auf die Stromfäden eines körperlichen Leiters an, so folgt — mindestens für zylindrische Form — notwendig, daß die ganze Leitung an der Oberfläche erfolgt; die inneren Stromfäden bleiben stromlos.

Nun ist jener Satz nur in einem Falle durch Sizoo[3])-geprüft. Vielleicht lohnen sich weitere Nachprüfungen.

Literaturverzeichnis

J. F. Allen, The supraconductivity of alloy systems. Phil. Mag. (7) **16** (1933), 1005—1044.

R. Becker, G. Heller u. F. Sauter, Über die Stromverteilung in einer supraleitenden Kugel. Zeitschr. f. Phys. **85** (1933), 772—787.

W. Braunbek, Die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in einem Supraleiter. Zeitschr. f. Phys. **87** (1934), 470.

L. Brillouin, Theorie der Supraleitung. Journ. de phys. et le Radium (7) **41** (1933), 334; **42** (1933), 677—690.

E. F. Burton (1), Supraconductivity of films of tin. Nature **133** (1934), 459.

E. F. Burton, J. O. Wilhelm u. A. D. Misener, The supraconductivity of thin films. Trans. Roy. Soc. of Canada (3) **28** (1934), 65.

E. F. Burton (2), Magnetic properties of supraconductors. Nature **133** (1934), 684.

E. F. Burton, J. O. Wilhelm, A. Pitt u. A. C. Young, The effect of high-frequency-currents on the transition-point of supraconductors. Canad. Journ. of Res. **9** (1933), 630—636.

C. J. Gorter, Some remarkes on the thermodynamics of supraconductivity. Arch. Musée Teyler (3) **7** (1933), 378—386.

C. J. Gorter, Theorie of supraconductivity. Nature **132** (1933), 931.

C. J. Gorter u. H. Casimir, On supraconductivity I. Physica **1** (1934), 306—320.

W. J. de Haas, J. Voogd u. J. M. Jonker, Quantitative Untersuchung über möglichen Einfluß der Achsenorientierung auf magnetische Übergangsfiguren. Physica **1** (1934), 281—290; Comm. Leiden 229c.

W. J. de Haas u. J. M. Casimir-Jonker, Untersuchungen über den Verlauf des Eindringens eines transversalen Magnetfeldes in einen Supraleiter. Physica **1** (1934), 291—296; Comm. Leiden 229d.

W. H. Keesom (1), On the supraconductivity of aluminium. Proc. Amsterdam **36** (1933), 381; Comm. Leiden 224c (1933).

W. H. Keesom (2), On the supraconductivity of zinc. Physica **1** (1934), 123; Comm. Leiden 230a (1934).

W. H. Keesom u. J. A. Kok (1), Measurements of the latent heat of thallium connected with the transition in a constant external magneticfield, from the supraconductive to the non-supraconductive state. Physica **1** (1934), 503; Comm. Leiden 230e (1934).

W. H. Keesom u. J. A. Kok (2), Further calorimetric experiments on thallium. Physica **1** (1934), 595; Comm. Leiden 232a.

M. v. Laue, Zur Deutung einiger Versuche über Supraleitung. Phys. Zeitschr. **33** (1932), 793.

M. v. Laue u. F. Möglich, Über das Magnetfeld in der Umgebung von Supraleitern. Berl. Ber. **16** (1933), 544.

Heinz London, Production of heat in supraconductors by alternating currents. Nature **133** (1934), 497—498.

W. Meißner (nach Messungen mit R. Ochsenfeld u. F. Heidenreich), Magnetische Effekte bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. Zeitschr. f. d. ges. Kälte-Ind. **41** (1934), 125.

W. Meißner u. R. Ochsenfeld, Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. Die Naturwiss. **21** (1933), 787—788.

K. Mendelssohn u. J. D. Babbit, Persistent currents in supraconductors. Nature **133** (1934), 459—460.

G. N. Rjabinin u. L. W. Schubnikow, Dependence of magnetic induction on the magneticfield in supraconducting lead. Nature **134** (1934), 286.

R. Schachenmeier, Zur Theorie der Supraleitung. Zeitschr. f. Phys. **89** (1934), 183—209.

R. Schulze, Optische und lichtelektrische Untersuchungen an dünnen Metallschichten (auch Widerstandsmessungen). Phys. Zeitschr. **34** (1933), 24.

F. Simon u. N. Kürti, Production of very low temperatures by the magnetic method: Supraconductivity of cadmium. Nature **133** (1934), 907.

F. G. A. Tarr u. J. O. Wilhelm (vorgelegt von E. F. Burton), Effective permeability of supraconductors. Trans. Roy. Soc. Canada **3** (1934), 61.

*) Anm. bei der Korrektur: Nach neuen Messungen von F. Heidenreich, die im Charlottenburger Kältelaboratorium im Gange sind, scheint es, daß doch außerhalb des Zinneinkristallröhrchens ein remanentes Feld nachweisbar und also mein Einwand nicht aufrecht zu halten ist.

[2]) M. v. Laue, Phys. Zeitschr. **33** (1932), 793.

[3]) G. J. Sizoo, Dissert. Leiden 1926, S. 111; W. Meißner, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **11** (1932), 249.

(Eingegangen am 28. September 1934)

Das kalorische Verhalten von Metallen bei den tiefsten Temperaturen

Von W. H. Keesom, Leiden

Inhalt: I. Spezifische Wärme der freien Elektronen. — II. Das kalorische Verhalten der Supraleiter. — III. Die Wärmekapazität der freien Elektronen im supraleitenden und nicht-supraleitenden Zustande. — Zusammenfassung. — Diskussion. — Literatur.

I. Spezifische Wärme der freien Elektronen

Im Leidener Kälteinstitut ausgeführte Messungen der spezifischen Wärme von Zink (1) und von Silber (2) hatten ergeben, daß der Wert von $\Theta = 7{,}745\ TC^{-1/3}$ (C = Atomwärme), der konstant sein sollte, falls das Debyesche T^3-Gesetz gültig wäre, unterhalb 4^0 K steil herabfällt. Abb. 1 zeigt das Verhalten für Silber, Abb. 2 gibt eine Übersicht für die verschiedenen in Leiden untersuchten Metalle.

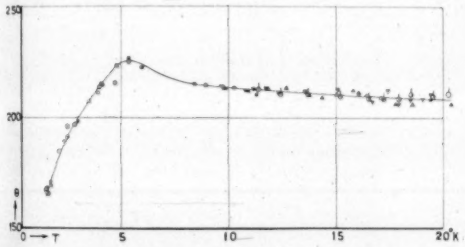


Abb. 1. Werte von $\Theta = 7{,}745\ TC^{-1/3}$ für Silber
○ A. Eucken, K. Clusius und H. Woitinek

Die Frage, ob eine derartige rasche Abnahme des Wertes von Θ auf Temperaturen des flüssigen Heliums beschränkt sei, kann jetzt verneint werden, nachdem Cristescu und Simon (3) für Beryllium ein ähnliches Verhalten zwischen 40 und 20^0 K gefunden haben.

Inzwischen schien es wichtig zu untersuchen, ob vielleicht nicht das genannte Verhalten durch eine bei der kalorimetrischen Messung erfolgende Desorption einer an der Oberfläche des Metalls adsorbierten Schicht des Gases, das die Abkühlung vermittelt hatte, vorgetäuscht sein konnte. Dazu sind neue Messungen der spezifischen Wärme gemacht worden (4), 1. an einem Zinkblock, dessen Oberfläche absichtlich vergrößert worden war; 2. an einem Silberblock, bei dem die Abkühlung durch metallische Leitung ohne Vermittelung eines Gases bewirkt wurde. Diese Messungen haben eindeutig ergeben, daß Desorption einer Heliumschicht als Erklärung der diskutierten Abnahme von $T\,C^{-1/3}$ nicht in Frage kommt. Abb. 3 zeigt die für Silber erhaltenen Ergebnisse. Die Kurve stellt die früher erhaltenen Resultate dar, für die das Metall mittels Heliumgas gekühlt wurde, die umkreisten Punkte geben die Ergebnisse der Messungen, für die die Kühlung durch metallische Leitung bewirkt wurde.

Aus obigem scheint also zu folgen, daß das nach Untenumbiegen der Θ, T-Kurve einem reellen Effekt entspricht, daß also die spezifische Wärme von Metallen bei den tiefsten Temperaturen größer ist als nach der Debyeschen Theorie zu erwarten wäre.

Als Erklärung für die supplementäre spezifische Wärme drängt sich gleich die Wärmekapazität der

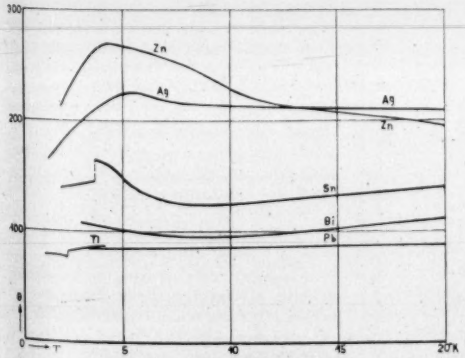


Abb. 2. Werte von $\Theta = 7{,}745\ TC^{-1/3}$ für Zn, Ag, Sn, Bi, Pb und Tl

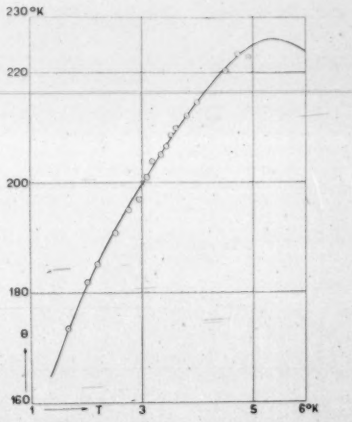


Abb. 3. $\Theta = 7{,}745\ TC^{-1/3}$ für Silber, abgeleitet aus Messungen mit Kühlung durch metallische Leitung

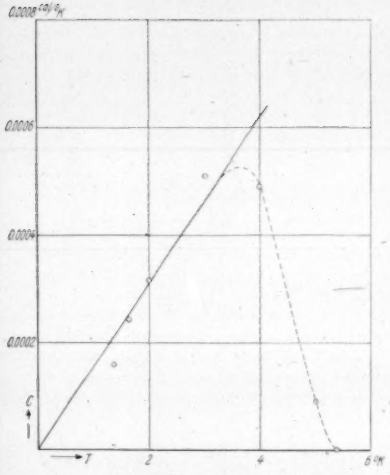


Abb. 4. Supplementäre Atomwärme des Silbers (Wärmekapazität der freien Elektronen)

freien Elektronen auf. Um diese Hypothese zu prüfen, haben wir versucht, jenen Teil der Atomwärme zu berechnen, der nicht zum Atomgitter gehört. Abb. 4 gibt das Resultat. Dazu wurde die spezifische Wärme des Atomgitters in plausibler Weise von höheren Temperaturen nach unten extrapoliert.

Die ausgezogene Gerade stellt die spezifische Wärme der freien Elektronen nach Sommerfeld (5) dar. Dabei wurde ein freies Elektron pro Atom angenommen.

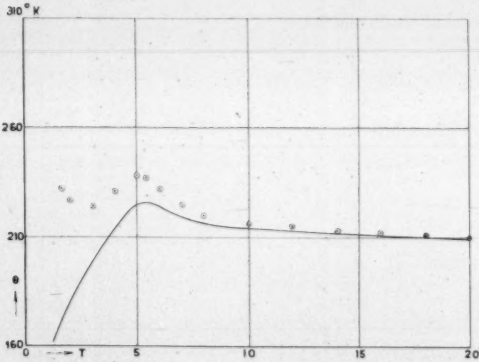


Abb. 5. Θ für das Atomgitter von Silber berechnet unter Annahme, daß das Sommerfeldsche T-Gesetz für die freien Elektronen auch oberhalb 4° K gültig bleibt

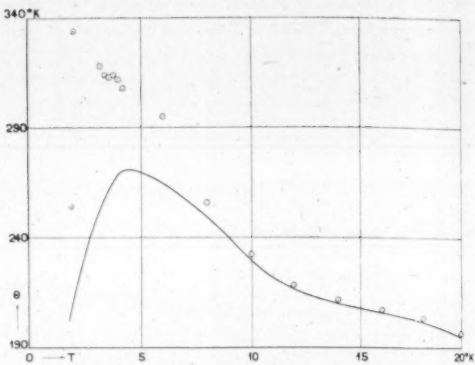


Abb. 6. Werte von Θ des Atomgitters von Zink, korrigiert für die Wärmekapazität der freien Elektronen nach Sommerfeld, mit 1 Elektron pro Atom

Wir sehen, daß bis 3° K die experimentellen Ergebnisse sich der Sommerfeldschen Geraden genau anpassen. Dieses wäre also als eine Bestätigung der genannten Hypothese anzusehen.

Oberhalb 3,5° K würde dann die spezifische Wärme der freien Elektronen rasch abfallen. Abb. 5 gibt den Verlauf, den man für das sich nur auf das Atomgitter beziehende Θ erhalten würde, indem man die spezifische Wärme des Atomgitters aus dem gemessenen Werte berechnet durch Abziehen der Wärmekapazität der freien Elektronen unter der Annahme, daß diese auch bei den höheren Temperaturen das Sommerfeldsche T-Gesetz befolgen würde.

Die Zukunft wird entscheiden müssen, welche der beiden Alternativen richtig ist. Vorläufig möchten wir die erste bevorzugen.

Abb. 6 zeigt das Verhalten für Zink. Das hohe Ansteigen der Werte bei den tiefsten Temperaturen scheint anzudeuten, daß der Wert n (Zahl der Elektronen pro Atom) = 1 etwas zu hoch gegriffen ist. Der Umstand, daß die durch die umkreisten Punkte zu ziehende Kurve bei etwa 6° K nach oben gebogen ist, würde wieder einem Abfallen der Wärmekapazität der freien Elektronen zuzuschreiben sein.

II. Das kalorische Verhalten der Supraleiter

Es möge eine gedrängte Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse genügen. Für die thermodynamische Theorie sei verwiesen auf die Arbeiten von Gorter und Casimir (6).

a) Sprung in der spezifischen Wärme beim Übergang vom supraleitenden in den

nicht-supraleitenden Zustand, vgl. Abb. 7 für Zinn (7). Für Thallium (8) wurde ein ähnlicher Sprung gefunden, nur kleiner im absoluten Wert.

Man sieht, daß der Sprung in der spezifischen Wärme sich zusammen mit dem Sprung in der elektrischen Leitfähigkeit verschiebt. Aus der

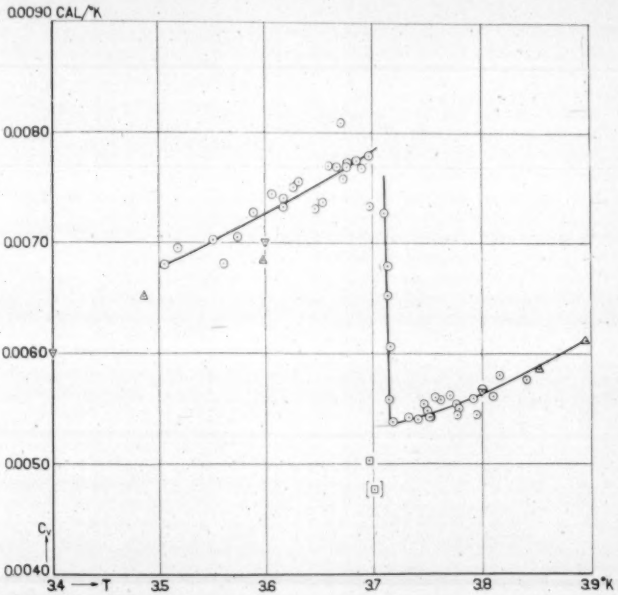


Abb. 7. Atomwärme des Zinns. Sprung beim Übergang in den supraleitenden Zustand

Rutgers (9) hat eine Gleichung gegeben, die den obengenannten Sprung in der spezifischen Wärme verbindet mit dem Schwellenwert des die Supraleitung zerstörenden magnetischen Feldes. Die Tab. 1 zeigt, daß die Rutgerssche Gleichung verifiziert wird. Ihrer Ableitung (6) liegt die Annahme zugrunde, daß der Übergang Supraleiter—Nichtsupraleiter im Felde o und bei sehr kleinen Feldern reversibel ist.

Tabelle 1

Verifizierung der Gleichung von Rutgers: $\left(\frac{dH}{dT}\right)^2 = \frac{4\pi}{TV}\Delta c$

	T^0 K	V cm³/mol	dH/dT Gauss/°K	Δc berechnet cal/°K/mol	Δc gemessen cal/°K/mol
Zinn	3,71	14,2	151,2	0,00229	0,0024
Thallium .	2,36	16,9	137,4	0,00144	0,00148

Eine Übergangswärme wurde im Felde o nicht beobachtet.

b) Abb. 8 gibt ein Beispiel von Messungen der spezifischen Wärme eines supraleitenden Metalles in einem konstanten magnetischen Felde (10).

thermodynamischen Theorie der Supraleitung kann man für jenen Sprung ableiten:

$$\Delta C = \frac{V}{8\pi} T \frac{d^2}{dT^2}(H^2). \qquad (1)$$

V ist das Molvolumen, H der Schwellenwert des magnetischen Feldes, das die Supraleitung zerstört. Die hohen Werte der gemessenen spezifischen Wärmen deuten auf eine Übergangswärme, die man aus der Kurve ableiten kann. Die thermodynamische Theorie liefert

$$r = -\frac{V}{8\pi} T \frac{d}{dT}(H^2). \qquad (2)$$

Diese Gleichung wurde verifiziert bei einer Reihe von Messungen, bei der das Magnetfeld erst eingeschaltet wurde, nachdem das Metall durch genügendes Abkühlen supraleitend geworden war.

Bei den Messungen, bei denen das Metall in einem magnetischen Felde bis zur Supraleitung abgekühlt wurde, wurde nur ein Bruchteil jenes Wertes gemessen. Dieses hängt damit zusammen, daß in diesem Falle nicht der ganze Metallklotz

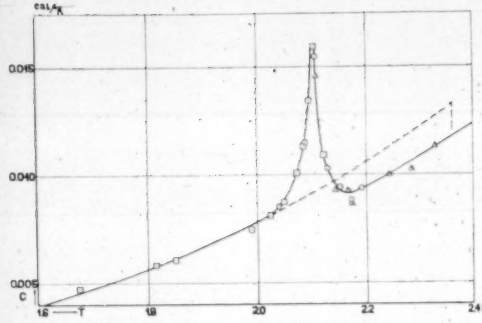


Abb. 8. Atomwärme des Thalliums. Magnetisches Feld 33,6 Gauss, eingeschaltet bei 4,2° K

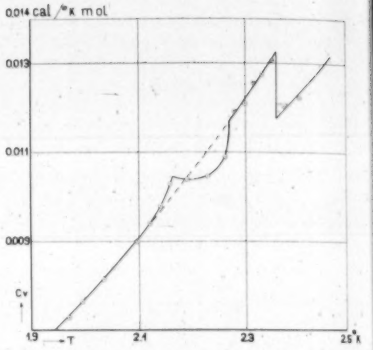


Abb. 9. Atomwärmen von Thallium. Kein äußeres magnetisches Feld. Persistierende Ströme dadurch erregt, daß ein Feld von 26,4 Gauss ausgeschaltet wurde

supraleitend wurde, sondern daß das Metall magnetische Kraftlinien gefangen hält in Teilen, die unter dem Einfluß der magnetischen Kraft nicht supraleitend bleiben.

Das Ergebnis, daß die Gl. (2) verifiziert wird, bestätigt, daß auch für endliche Felder der Übergang Supraleiter—Nichtsupraleiter reversibel ist. Eine Überlegung zeigt, daß man auf Grund dieses Ergebnisses annehmen muß, daß beim Übergang Supraleiter—Nichtsupraleiter in einem magnetischen Felde das Eindringen des magnetischen Feldes die primäre, das Auftreten eines elektrischen Widerstandes und damit verbunden das Aussterben etwaiger persistierender Ströme die sekundäre Erscheinung ist.

c) Abb. 9 zeigt die Ergebnisse von Messungen der spezifischen Wärme bei Anwesenheit persistierender Ströme, aber im Felde o (11).

Die Abweichungen von der glatten Kurve werden dadurch verursacht, daß zuerst etwas supraleitendes Material in nicht-supraleitendes übergeht, und nachher das Umgekehrte stattfindet, als die Übergangskurve passiert wird.

d) Zeichenumkehr von Δc bei tieferer Temperatur, vgl. Abb. 10.

e) Magnetokalorischer Effekt [vgl. Mendelssohn und Moore (12)]. Abb. 11 zeigt die Temperaturänderungen, die auftreten bei adiabatischer Überschreitung der Übergangskurve Supraleiter—Nichtsupraleiter.

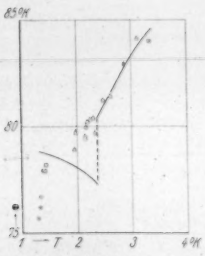


Abb. 10. Werte von Θ für nicht-supraleitendes Thallium bei sehr tiefen Temperaturen.

Die gezogene Kurve unterhalb 2,36° K gilt für supraleitendes Tl

⊙ 150 Gauss, ⊡ 360 Gauss
⊙ 33,6 „ ⊡ 59,9 „

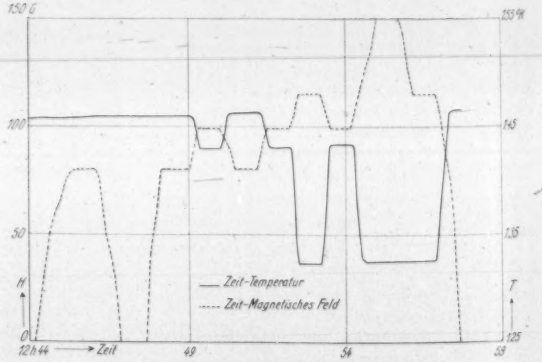


Abb. 11. Magnetokalorischer Effekt bei Thallium
.... Kurve des magnetischen Feldes,
—— Kurve der Temperatur

III. Die Wärmekapazität der freien Elektronen im supraleitenden und nicht-supraleitenden Zustande

(dem Vortragenden vor der Veröffentlichung mitgeteilt von J. A. Kok (13)[1])

Setzt man aus experimentellen Gründen:

für Nichtsupraleiter: $c_n = \beta_n T^3 + \gamma T$, γ nach Sommerfeld,

für Supraleiter: $c_s = \beta_s T^3$,

und $H = -a T^2 + b$, H = Schwellenwert des magnetischen Feldes,

so bedingt Gl. (1):

$$\gamma = \frac{V}{2\pi} a b \qquad (3)$$

und

$$\beta_s - \beta_n = \frac{V}{2\pi} \cdot 3 a^2 . \qquad (4)$$

Nimmt man für die Berechnung von γ für Tl, Sn, In n = Valenzzahl (3, 4, 3), so wird Gl. (3) überraschend genau verifiziert.

Führt man die normale ($H = 0$) Sprungtemperatur ($T_0^2 = b/a$) ein, so leitet man ab

$$\Delta c = \gamma T \{3 T^2/T_0^2 - 1\}.$$

Für $T = T_0$:

$$\Delta c_0 = 2 \gamma T_0. \qquad (5)$$

Auch diese Gleichung wird genau verifiziert.

Diese Ergebnisse deuten also darauf hin, daß die Leitungselektronen, die im Nichtsupraleiter sich wie ein Fermi-Diracsches Gas verhalten, im Supraleiter zu einem Gitter verfestigt sind.

Zusammenfassung

Bei Silber und Zink wurde bei den Temperaturen des flüssigen Heliums eine supplementäre spezifische Wärme gemessen, die den freien Elektronen zugeschrieben wird.

Das kalorische Verhalten eines Metalles beim Übergang vom supraleitenden in den nicht-supraleitenden Zustand wurde untersucht und mit der thermodynamischen Theorie verglichen.

Über einige Betrachtungen von J. A. Kok bezüglich der Wärmekapazität der freien Elektronen im supraleitenden und im nicht-supraleitenden Zustande wurde referiert.

Diskussion

Clusius: Der von Herrn Keesom beim Silber gefundene Effekt[2]), wonach der Θ-Wert der Debye-Funktion mit sinkender Temperatur zunächst konstant bleibt, dann aber ansteigt, um endlich wieder abzufallen, kommt folgendermaßen zustande. Über die eigentlichen Gitterschwingungen, deren Wirkung durch die Debye-Funktion dargestellt wird, lagert sich zunächst die mit T proportionale Sommerfeld-Wärme der Elektronen, die den Abfall des Θ-Wertes nach tiefsten Temperaturen hin zur Folge hat. Außerdem muß aber noch eine zweite Anomalie vorhanden sein, die bewirkt, daß die Atomwärme schneller verschwindet als es dem T^3-Gesetz entspricht. Daher rührt das Ansteigen der Θ-Werte unterhalb des Bereiches, wo sie einigermaßen konstant sind, und das scheinbare Verschwinden des Anteils der Elektronen an der spezifischen Wärme. Dieser eigentümliche Anstieg ist schon früher an Magnesium beobachtet worden[3]). Ob es berechtigt ist, die verschiedenen Anteile, aus denen sich die spezifische Wärme zusammensetzt, rein additiv zu behandeln, sei dahingestellt; in erster Näherung dürfte es der Fall sein.

Herr Goldmann, Herr Perlick und ich haben uns die Frage vorgelegt, ob dieser zweite Effekt etwa nur eine Eigenschaft des metallischen Zustandes ist. Wir untersuchten daher die Molwärme einiger Ioneneinkristalle bis 10^0 abs. hinab. Bei NaCl und LiF ließen sich die größten Θ/T-Werte erreichen. An diesen beiden Versuchssubstanzen konnten wir nun ebenfalls den merkwürdigen Anstieg feststellen, wie die für NaCl geltende Abb. 12 zeigt.

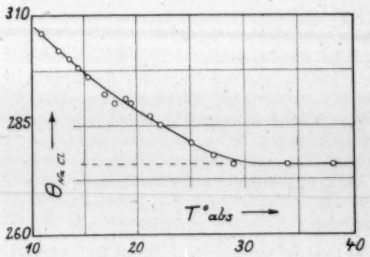


Abb. 12. Abweichung vom Debyeschen T^3-Gesetz beim Natriumchlorid; der Θ-Wert bleibt nicht konstant

Die Deutung dieses Wiederanstiegs der Θ-Werte ist nach einer persönlichen Mitteilung von Herrn Blackman dadurch gegeben, daß die Versuchssubstanzen erhebliche Abweichungen vom idealen Debyeschen Spektrum zeigen. Man muß insbesondere annehmen, daß an gewissen Stellen der Frequenzhäufigkeitskurve Maxima auftreten, deren Anwesenheit den gefundenen Anstieg jedenfalls

[1]) C. J. Gorter u. H. Casimir kamen auf anderem Wege unabhängig zu ähnlichen Ergebnissen.

[2]) W. H. Keesom u. J. A. Kok, Comm. Leid. 219d.

[3]) K. Clusius u. I. V. Vaughen, Journ. Am. Chem. Soc. **52** (1930), 4686.

erklären kann. Herr Debye hat mich aber dahin unterrichtet, daß es auch andere Deutungsmöglichkeiten für diesen bisher wenig beachteten Effekt geben kann.

Bei sehr tiefen Temperaturen müßte übrigens nach der Blackmanschen Vorstellung der Θ-Wert wieder einem konstanten Betrag zustreben. Wir beabsichtigen zur Prüfung dieser Voraussage die Messungen am NaCl auf Heliumtemperaturen auszudehnen.

Keesom: Das Ansteigen der Θ-Werte bei fallender Temperatur wurde an Kupfer schon 1915 beobachtet: Comm. Leiden Nr. 147a.

Sommerfeld: Das γT-Glied ist die einfachste Folgerung der elementaren Theorie der Metallelektronen und ist unabhängig von den Annahmen über die Natur des Kristallgitters, wie daraus hervorgeht, daß die freie Weglänge nicht darin vorkommt. Die Herren Stueckelberg und Morse haben das wellenmechanisch bestätigt. Für tiefste Temperaturen überwiegt es über das Debyesche CT^3-Glied. Das ist der Fall am Anfange der von Herrn Keesom gezeigten Geraden der Abb. 4, wo also die Bestimmung des Gliedes aus den Beobachtungen besonders sicher ist. Ich könnte mir denken, daß bei etwas höherem T, wo in der Keesomschen Zeichnung die Abweichung von der Geraden auftritt, die Bestimmung unsicher wird, weil γT hier als Differenz zwischen der Beobachtung und dem überwiegenden CT^3-Glied erhalten wird.

Keesom: Die Wärmekapazität der freien Elektronen bei Silber ist bei 2^0K etwa gleich der Wärmekapazität des Atomgitters, bei 3^0K ist sie etwa 0,5, bei 4^0K etwa 0,2 derselben. Die Bestimmung der spezifischen Wärme der Elektronen für höhere Temperaturen wird also tatsächlich bald sehr unsicher. Dennoch zeigt Abb. 5, daß die Annahme: die Sommerfeldsche Gleichung bleibe da noch gültig, es nötig machen würde, eine Erklärung für ein wellenartiges Ende der sich auf das Atomgitter beziehenden Θ, T-Kurve zu suchen.

E. C. G. Stueckelberg (Zürich, Universität): Unsere von Herrn Sommerfeld erwähnten Rechnungen[4]) über die spezifische Wärme von gebundenen Elektronen können das von Herrn Keesom gefundene lineare Ansteigen und folgende Wiederabfallen des von den Elektronen herrührenden Teiles der spezifischen Wärme erklären.

Die erlaubten Energiezustände im Kristall sind nicht kontinuierlich verteilt, sondern es existieren Lücken, in welchen gar keine oder doch viel weniger Zustände als in andern Energiebereichen liegen. Ist beim absoluten Nullpunkt ein unterhalb einer solchen Lücke liegendes Energieband mit Elektronen aufgefüllt, so tragen diese Elektronen bei sehr tiefen Temperaturen gar nichts zur spezifischen Wärme bei.

Ist aber dieses Energieband nur beinahe aufgefüllt, so geben diese Elektronen bei sehr tiefen Temperaturen ein lineares Anwachsen der spezifischen Wärme mit der Temperatur, um dann, sobald die Fermische Verteilung an die Lücke „anstößt", wieder stark abzusinken.

Die Schwierigkeit dieser Erklärung liegt aber bei folgendem Punkt: Jedes einzelne Atom steuert einen oder mehrere Zustände zum Energieband bei. Gleichzeitig bringt es aber auch eines oder mehrere Elektronen mit sich, welche in diesem Band Platz finden sollen, so daß es scheint, als ob nur eine hundertprozentige oder fünfzigprozentige (allgemein ein rationaler Bruchteil mit kleinen Zahlen) Auffüllung auftreten kann, während wir eine Auffüllung von mindestens 98 v. H. brauchen, um die gefundene Erscheinung zu erklären.

Keesom: Es wäre mir sehr lieb, wenn die vom Herrn Diskussionsredner erwähnten Betrachtungen so weit ausgearbeitet werden könnten, daß eine Aussage über die Temperatur gemacht werden könnte, bei welcher das Wiederabfallen der spezifischen Wärme der Elektronen anfangen soll.

[4]) E. C. G. Stueckelberg u. P. M. Morse, Zeitschr. f. Phys. **69** (1931), 666.

Literatur

1. W. H. Keesom u. J. N. van den Ende, Comm. Leiden No. 219b (1932).
2. W. H. Keesom u. J. A. Kok, Comm. Leiden No. 219d (1932).
3. Silvia Cristescu u. F. Simon, Zeitschr. f. phys. Chem. B **25** (1934), 273.
4. W. H. Keesom u. J. A. Kok, Comm. Leiden No. 232d (1934).
5. A. Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. **47** (1928), 1.
6. C. J. Gorter, Arch. du Musée Teyler (III) **7** (1933), 378; C. J. Gorter u. H. Casimir, Physica **1** (1934), 306.
7. W. H. Keesom u. J. N. van den Ende, Comm. Leiden No. 219b (1932); W. H. Keesom u. J. A. Kok, Comm. Leiden No. 221e (1932).
8. W. H. Keesom u. J. A. Kok, Comm. Leiden No. 230c, (1933).
9. A. J. Rutgers, vgl. P. Ehrenfest, Suppl. Comm. Leiden No. 75b.
10. W. H. Keesom u. J. A. Kok, Comm. Leiden No. 230c, (1934).
11. W. H. Keesom u. J. A. Kok, Comm. Leiden No. 232a (1934).
12. K. Mendelssohn u. J. R. Moore, Nature **133** (1934), 413.
13. J. A. Kok, Nature **134** (1934), 532. Comm. Leiden, Suppl. No. 77a.

(Eingegangen am 28. September 1934)

Phasengleichgewichte dritter Art

Von E. Justi und M. v. Laue, Berlin-Zehlendorf

(Vorgetragen von M. v. Laue)

Inhalt: Es handelt sich um Verallgemeinerung der thermodynamischen Theorie der Gleichgewichte, wie sie durch neuere Versuche nahegelegt wird. — 1. Einleitung. 2. Gleichgewichte erster und zweiter Art. 3. Gleichgewichte dritter Art. 4. Umwandlungen von Ammoniumchloridtypus. — 5. Zusammenfassung. — 6. Diskussion.

1. Einleitung

Der Vortrag soll ein durch Versuche erst in den letzten Jahren erschlossenes Gebiet behandeln und beansprucht schon deshalb keineswegs, auf alle einschlägigen Fragen endgültige Antworten zu geben. Er verzichtet völlig auf jede tiefergehende atomare Theorie der fraglichen Erscheinungen und will diese nur nach den Gesichtspunkten der phänomenologischen Thermodynamik ordnen. So bescheiden dies Ziel ist, halten wir es doch für erstrebenswert, da die bisherige Literatur darin wohl zu wünschen übrig läßt.

Wir beschränken uns auf einheitliche Stoffe und sprechen von ihren verschiedenen Phasen. Woran erkennt man die Verschiedenheit zweier koexistierenden Phasen? Nun, sofern wenigstens eine davon flüssig oder gasförmig ist, sorgt in der Regel die Schwerkraft für ihre Trennung. Dieses so bequeme Kennzeichen fällt aber fort, sobald die spezifischen Volumina der Phasen übereinstimmen — und gerade von solchen Fällen wollen wir reden. Man hört manchmal die Frage: Darf man unter solchen Umständen überhaupt von der Verschiedenheit koexistierender Phasen sprechen?

Wir möchten dies bejahen. Denn die Schwerkraft ist zwar in den genannten Fällen ein sehr bequemes Trennungsmittel, aber für die theoretischen Gleichgewichtsfragen ohne jede Bedeutung. Die übliche Theorie der Phasengleichgewichte sieht ja ganz von ihr ab, sie bezieht sich, genau genommen, auf Raumteile ohne Schwerkraft; und doch ist die Unterscheidung zweier Aggregatzustände in ihr ganz gewiß berechtigt. Aus diesem Grunde erscheint uns auch die Frage nach anderen denkbaren Trennungsmethoden hier unwesentlich. Es genügt wohl die folgende Überlegung:

Wir fassen, wie üblich, das thermodynamische Potential eines Körpers

$$\Phi = U + pV - TS$$

als Funktion von Druck (p) und Temperatur (T) auf[1]); darin liegt schon die Voraussetzung, daß der Körper sich gegenüber kleinen Störungen im inneren Gleichgewicht befindet. Gehört nun zu einem Wertepaar p, T ein solcher Wert von Φ, so gibt es für diese Temperatur und diesen Druck nur eine Phase. Gehören zu ihm hingegen mehrere Φ-Werte, so gibt es ebenso viele verschiedene Phasen. Natürlich ist nur eine von ihnen, die mit dem kleinsten Φ, die absolut stabile; die anderen sind metastabil. Verändern wir p und T, so beschreiben, geometrisch dargestellt, diese Φ-Punkte gewisse Φ-Flächen. Solche Flächen hat man schon für viele Körper aus experimentellen Daten quantitativ konstruiert; wir sehen keinen Grund, aus welchem dies nicht auch bei den hier zu betrachtenden Körpern möglich sein soll. Verfolgt man den Verlauf zweier verschiedener Φ-Flächen, so kann es vorkommen, daß sie sich durchdringen; die ihnen gemeinsame Kurve gibt die verschiedenen Gleichgewichtszustände der zugehörigen Phasen an. Aber der begriffliche Unterschied zwischen diesen verschwindet auf ihr nicht. Sobald man ein wenig von ihr abweicht, hat man ja wieder zwei nicht im Gleichgewicht stehende, also gewiß verschiedene Phasen.

Für den Versuch ergibt sich daraus wohl die Anweisung, in der Nähe eines vermuteten Phasengleichgewichtes nach Unterkühlungs- und Überhitzungserscheinungen zu suchen. Sowie er beides findet, ist die Existenz zweier verschiedener Phasen bewiesen.

Freilich müssen wir eine Einschränkung machen. Es kommt vor — das typische Beispiel sind die Gläser —, daß zum gleichen p und T keine endliche Zahl von Φ-Werten existiert, sondern innerhalb gewisser Grenzen jeder Wert. Dann verliert die obige Voraussetzung ihre Berechtigung, daß jedes Φ ein relatives Minimum darstellt. Man spricht mit einem wohl von F. Simon geprägten Ausdruck von thermodynamisch unbestimmten Körpern. Solche wollen wir im folgenden ausschließen. Nicht, als ob wir für sichergestellt hielten, daß sie dabei keine Rolle spielen. Aber man soll unseres Erachtens auf einem neuen Gebiete zunächst mit bestimmten Gesetzmäßigkeiten durchzukommen suchen und erst dann darauf verzichten, wenn sich dies als unumgänglich erweist.

2. Gleichgewichte erster und zweiter Art

Die altbekannten Gleichgewichte (wir nennen sie Gleichgewichte erster Art) sind gekennzeichnet durch den Schnitt zweier Φ-Flächen, also durch die Gleichung

$$\Phi_{12} = \Phi_1 - \Phi_2 = 0. \qquad (1)$$

Diese Flächen haben aber in der Schnittkurve verschiedene Normalrichtungen, und da allgemein nach der Definition von Φ

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial p} = V \qquad (2)$$

ist, bedeutet dies eine endliche Wärmetönung $T \cdot S_{12}$ und eine endliche Differenz im spezifischen

[1]) U bedeutet die Energie, V das Volumen, S die Entropie pro Mol.

Volumen V_{12}. Die Schnittkurve hat die Differentialgleichung

$$\frac{\partial \Phi_{12}}{\partial T} dT + \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial p} dp = 0; \qquad (3)$$

und dies ist nach (2) nichts anderes als die Clausius-Clapeyronsche Gleichung.

Demgegenüber hat P. Ehrenfest[2]), veranlaßt durch Beobachtungen am flüssigen Helium, von Gleichgewichten zweiter Art gesprochen, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Φ-Flächen längs einer Kurve berühren, daß also zu (1) hinzukommt:

$$\frac{\partial \Phi_{12}}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial p} = 0. \qquad (4)$$

Dann verschwinden Wärmetönung $T \cdot S$ und Volumenunterschied V_{12}; und gerade dies entspricht den Beobachtungen bei Helium. Es sollen sich aber

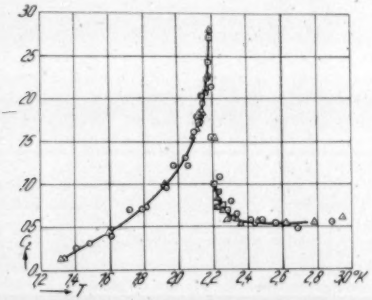


Abb. 1. Die spezifische Wärme des flüssigen Heliums
△ April 21, 1932 ⊡ April 28, 1932
⊙ Keesom u. Clusius

unterscheiden — wir folgen hier genau der Ehrenfestschen Überlegung — die zweiten Differentialquotienten der beiden Funktionen Φ_1 und Φ_2, und dies bedeutet, da

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} = -\frac{c_p}{T}, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial p} = \frac{\partial V}{\partial T}, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2} = \frac{\partial V}{\partial p} \qquad (5)$$

ist, Unstetigkeit der spezifischen Wärmen c_p, der Ausdehnungskoeffizienten und der Kompressibilitäten.

Die Clausius-Clapeyronsche Gl. (3) wird nach den Gl. (4) zur Identität. Dafür ergeben sich aus diesen zwei Differentialgleichungen für die Übergangskurve, nämlich

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi_{12}}{\partial T^2} dT + \frac{\partial^2 \Phi_{12}}{\partial T \partial p} dp = 0, \\ \frac{\partial^2 \Phi_{12}}{\partial p \partial T} dT + \frac{\partial^2 \Phi_{12}}{\partial p^2} dp = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

[2]) P. Ehrenfest, Communications, Leiden, Suppl. (1933), 75b.

Da sie übereinstimmen müssen, folgt das Verschwinden der Determinante der Koeffizienten von dT und dp, d. h. nach (5):

$$(c_{p_1} - c_{p_2}) \left(\frac{\partial V_1}{\partial p} - \frac{\partial V_2}{\partial p}\right) + T \left(\frac{\partial V_1}{\partial T} - \frac{\partial V_2}{\partial T}\right)^2 = 0 \qquad (7)$$

(Ehrenfestsche Gleichung).

Was sagt nun die Erfahrung dazu?

Hier pflegt man Beobachtungen am Helium und Methan heranzuziehen. Das flüssige Helium hat bei etwa 2° abs. eine Unstetigkeit, die man vielfach als Phasengleichgewicht bezeichnet findet, und ebenso das feste Methan bei etwa 20°. Den Verlauf der spezifischen Wärme zeigen für diese Fälle die Abb. 1 (nach Messungen von W. H. Keesom und A. P. Keesom[3]) und 2 (nach Clusius und Perlick[4]). Man sieht in ihnen eine Unstetigkeit, die

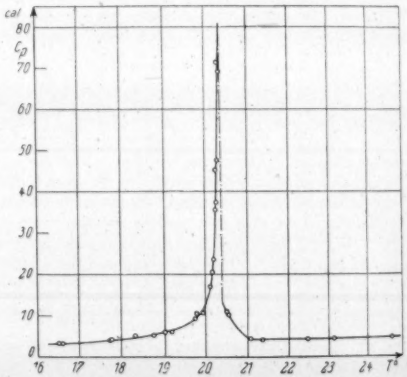


Abb. 2. Verlauf der spezifischen Wärme C_p des festen Methans bei 20,4° abs.

aber natürlich durch Messungen nie mit Sicherheit festgestellt werden kann, und (was aber mit der Theorie der Gleichgewichte zweiter Art nichts zu tun hat) auch Anstiege der Kurven zu beiden Seiten des in Frage stehenden Sprunges. Die Ehrenfestsche Gleichung aber glauben Keesom und Clusius für Helium, Clusius und Perlick für Methan bestätigen zu können.

Trotzdem kann es unseres Erachtens Phasengleichgewichte zweiter Art nicht geben. Stellen wir uns nämlich für ein solches Φ_1 und Φ_2 als Funktionen von T bei gegebenem p dar, so erhalten wir Kurven wie in Abb. 3. Die Kurve Φ_1 liegt darin auf beiden

[3]) W. H. Keesom u. Miß A. P. Keesom, Comm. Leiden (1932), 222d; vgl. auch W. H. Keesom u. K. Clusius, ebenda (1932), 219e, sowie L. J. Dana u. H. Kamerlingh-Onnes, ebenda (1926), 173d.

[4]) K. Clusius u. A. Perlick, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **24** (1934), 313.

Seiten der Gleichgewichtstemperatur T_g unterhalb der Kurve Φ_2. Nun kann Φ sich aber nach dem zweiten Hauptsatz bei gegebenem p und T nur einseitig ändern, es kann nie zunehmen. Folglich wäre danach Phase 1 stets die stabile; man könnte weder bei höherer, noch bei tieferer Temperatur den Übergang von Phase 1 in Phase 2 beobachten, da dies die Umkehrung eines unumkehrbaren Vorganges wäre. Entspräche ein wirklicher Fall dieser Abbildung, so könnte man allenfalls beobachten, daß sich Phase 2 bei allen Temperaturen unumkehrbar in Phase 1 zu verwandeln strebt und daß die Wärmetönung des Übergangs längs einer gewissen Temperatur–Druckkurve verschwindet. Aber die übliche Beobachtung, daß

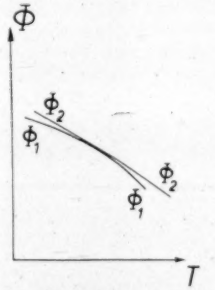


Abb. 3. Gleichgewicht zweiter Art

oberhalb einer Gleichgewichtskurve Phase 1, unterhalb Phase 2 stabil ist, wäre damit nicht vereinbar.

Freilich gibt es einen Grenzfall dieser Gleichgewichte zweiter Art, den wir als möglich zulassen müssen. Wenn wir nämlich, sei es oberhalb, sei es unterhalb T_g, die Flächen Φ_1 und Φ_2 zusammenfallen lassen, so daß sich bei T_g die Φ-Fläche gabelt (Abb. 4), so fällt der obige Einwand fort, und dennoch können die Bedingungen (1) und (4) bestehen. Dann bleiben auch die Gl. (6) samt der Ehrenfestschen Gl. (7) in Kraft. Eine solche Deutung paßt also zu den erwähnten empirischen Ergebnissen, wobei man allerdings vielleicht noch fragen kann, ob diese schon als endgültig gesichert anzusehen sind[4a]).

[4a]) Herr W. H. Keesom machte uns brieflich auf die Möglichkeit oder sogar Wahrscheinlichkeit einer anderen Auffassung der Ehrenfestschen Veröffentlichung aufmerksam. Da Ehrenfest im allgemeinen von Umwandlungen und nur an einer weniger in Betracht kommenden Stelle (§ 4b) von einem Gleichgewicht spricht, so hat er vielleicht an Knickkurven auf einer einzelnen Φ-Fläche oder auch Gabelungen solcher Flächen gedacht. Herr Keesom und Frl. A. P. Keesom haben jedenfalls (was uns bisher entgangen war), auf die thermodynamische Unmöglichkeit der Berührung zweier Φ-Flächen (Gleichgewicht zweiter Art) in Physica **1** (1933—1934), 161, aufmerksam gemacht.

Wir betonen, daß diese Gabelungs-Auffassung außerdem verträglich ist mit den weiter unten zu erwähnenden Unterkühlungsbeobachtungen Justis am Sauerstoff und Kohlenoxyd, von Giauque und Wiebe am HBr sowie mit den Hystereseerscheinungen am Methan und Ammoniumchlorid, sofern die Gabelung wie in Abb. 4 nach tiefen Temperaturen hin erfolgt[5]). Diese Auffassung würde freilich nicht ohne weiteres die Anomalie der spezifischen Wärme erklären, jedoch ist dies kein zwingender Grund, sie zu verwerfen. Wenn wir im folgenden von ihr absehen, so geschieht es aus der Empfindung heraus, daß Gabelung einer Φ-Fläche von allem bisher bekannten noch weiter abweicht als die Gleichgewichte dritter Art, zu denen wir weiter unten übergehen.

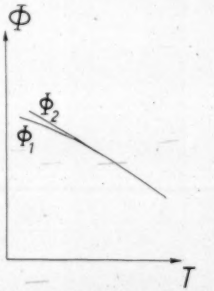


Abb. 4. Gleichgewicht zweiter Art mit Gabelung

Es gibt aber noch eine andere Möglichkeit, derartige Versuchsergebnisse ohne Verstoß gegen den zweiten Hauptsatz zu deuten. Herr K. Wohl machte mich darauf aufmerksam, daß die Φ-Fläche einer einheitlichen Phase eine Unstetigkeitskurve besitzen kann, an der zwar weder Φ noch die ersten Differentialquotienten springen, wohl aber die zweiten. Indem man dann mit Φ_1 die Φ-Werte auf der einen, mit Φ_2 die auf der anderen Seite dieser Kurve bezeichnet, behält man wiederum die Gl. (1) und (4) bei, damit auch die Gl. (6) und (7). Man wird somit den Beobachtungen am Helium gerecht; freilich bleibt wiederum der Anstieg der spezifischen Wärme zu beiden Seiten der Sprungstelle unverständlich. Und Fälle mit beobachteter Unterkühlung, wie beim Methan (siehe unten), können nicht unter diese Auffassung gebracht werden.

3. Gleichgewichte dritter Art

Doch kehren wir zu den Gleichgewichten zwischen 2 Phasen zurück. Die Gleichgewichte zweiter Art mußten wir ablehnen. Ist es überhaupt physikalisch möglich, der Gleichgewichtsbedingung (1)

[5]) Vgl. Anm. 6 auf S. 948.

noch die Bedingungen (4) hinzuzufügen, so muß man noch einen Schritt weiter gehen und außer (1) und (4) fordern:

$$\frac{\partial^2 \Phi_{12}}{\partial T^2} = 0\,, \qquad \frac{\partial^2 \Phi_{12}}{\partial T\,\partial p} = 0\,, \qquad \frac{\partial^2 \Phi_{12}}{\partial p^2} = 0\,. \quad (8)$$

Bei diesen Gleichgewichten dritter Art berühren sich die Flächen Φ_1 und Φ_2 längs der Übergangskurve noch enger als bei denen der zweiten Art; aber sie durchsetzen sich auch, so daß, wenn für $T > T_g$ die Fläche Φ_1 tiefer als Φ_2 liegt, für $T < T_g$ das umgekehrte gilt; dann ist, wie es für einen richtigen Übergang zutreffen muß, im ersten Fall Phase 1, im zweiten Phase 2 die stabile (Abb. 5).

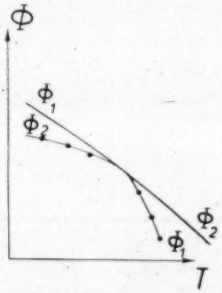


Abb. 5. Gleichgewicht dritter Art

Es fallen, wie bei den Gleichgewichten zweiter Art bemerkt, bei T_g Übergangswärme und Volumendifferenz fort; außerdem gehen nach (5) die spezifischen Wärmen, die Ausdehnungskoeffizienten, die Kompressibilitäten beider Phasen stetig ineinander über. Die Gl. (6) und (7) sind dann [wie (3)] identisch erfüllt; an die Stelle von (6) treten zur Bestimmung der Gleichgewichtskurve nach (8) 3 Beziehungen, von denen die eine lautet:

$$\frac{\partial^3 \Phi_{12}}{\partial T^3}\,dT + \frac{\partial^3 \Phi_{12}}{\partial T^2\,\partial p}\,dp = 0\,. \quad (9)$$

Daraus, daß alle drei dieselbe Kurve bestimmen müssen, folgen 3 Beziehungen zwischen dritten Differentialquotienten von Φ_{12}, die, da jeder derartige Differentialquotient eine thermisch oder aus der Zustandsgleichung zu messende Größe darstellt, ebenfalls im Grundsatz messender Prüfung zugänglich sind. Bisher liegen hinreichend genaue Messungen freilich nicht vor.

Der Fortfall der Übergangswärme hat nun eine Erscheinung zur Folge, welche diese Gleichgewichte dritter Art von denen erster sehr deutlich unterscheidet. Bei einem Gleichgewicht erster Art verlaufen die Enthalpien ($W = U + pV$) der beiden Phasen bei vorgegebenem Druck als Funktionen der Temperatur, wie in Abb. 6 angegeben. Der Unterschied $W_{12} = W_1 - W_2$ ist die Übergangswärme, sie verschwindet auch bei T_g nicht. Kühlen wir nun Phase 1 bis zu T_g und etwas darunter ab; verwandelte sich dann die ganze Masse plötzlich,

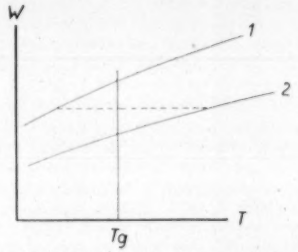


Abb. 6. Enthalpie-Kurven bei einem Gleichgewicht erster Art

also ohne Zufuhr von Wärme, in Phase 2, so käme man, da dabei W unverändert bleibt, gemäß der horizontalen Geraden in der Abbildung zu einer Temperatur oberhalb T_g. Das ist nun natürlich nicht möglich, vielmehr zeigt diese Konstruktion, daß sich nicht die ganze Masse umwandeln kann, sondern, wie bekannt, nur so viel, als zur Erreichung der Gleichgewichtstemperatur erforderlich ist.

Bei einem Gleichgewichte dritter Art verlaufen die Enthalpiekurven aber wie in Abb. 7. Sie berühren sich bei T_g, während sonst $W_1 > W_2$ ist[6]).

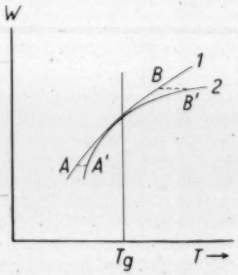


Abb. 7. Enthalpie-Kurven bei einem Gleichgewicht dritter Art

[6]) Die Kurven für Φ_1, Φ_2 als Funktionen von T stimmen nach (4) und (8) für T_g in den ersten und zweiten Differentialquotienten überein, die Kurven für S_1, S_2 nach (2) daher in den ersten Differentialquotienten; für die Kurven der Enthalpien W_1, W_2 gilt nach der Gleichung

$$W = \Phi + TS = \Phi + (T - T_g)S + T_g S$$

dasselbe, wie für die S-Kurven. Bei der unter II. besprochenen Gabelung der Φ-Fläche besteht die W-Kurve bei konstantem p aus einem stetigen Stück und einem im Punkt T_g daran mit veränderter Tangente ansetzenden Ast. Geschieht die Gabelung nach tieferen Temperaturen zu, so ergibt sich bei Aufhebung einer Unterkühlung qualitativ dieselbe Erscheinung wie bei den Gleichgewichten dritter Art.

Kühlt man hier Phase 1 bis unter T_g ab und verwandelt sie sich ganz in Phase 2, so zeigt die Gerade AA' (W = const) an, daß dabei nur eine Temperatur unterhalb T_g erreicht wird. Natürlich bleibt die Temperatur noch tiefer, wenn sich nicht die ganze Masse umsetzt. Unterkühlung also kann, wenn sie einmal eingetreten ist, niemals zum Gleichgewicht zurückführen. Dasselbe gilt, wie Abb. 7 mittels der Geraden BB' zeigt, für Überhitzung[7]).

Gerade diese Erscheinung beobachtete Justi an dem Übergangspunkt zweier fester Sauerstoffphasen bei 44° K. In Abb. 8 zeigt jede der beiden linken Kurven den Temperaturverlauf bei gleichmäßiger Abkühlung eines Quantums Sauerstoff als Funktion der Zeit; die Kurven unterscheiden sich nur in der Abkühlungsgeschwindigkeit. Bei beiden treten Minima auf, nach denen sich die Gleichgewichtstemperatur nicht wieder herstellt, obwohl die gesamte Umwandlungswärme 178 cal pro Mol beträgt und bei rund 10 cal Molwärme und der geringen Leerkapazität zur Erreichung der Gleichgewichtstemperatur völlig hätte ausreichen müssen, wenn es sich um ein Gleichgewicht erster Art handelte. Diese Beobachtung bildete den Ausgangspunkt für unsere Überlegungen über die Gleichgewichte dritter Art[8]).

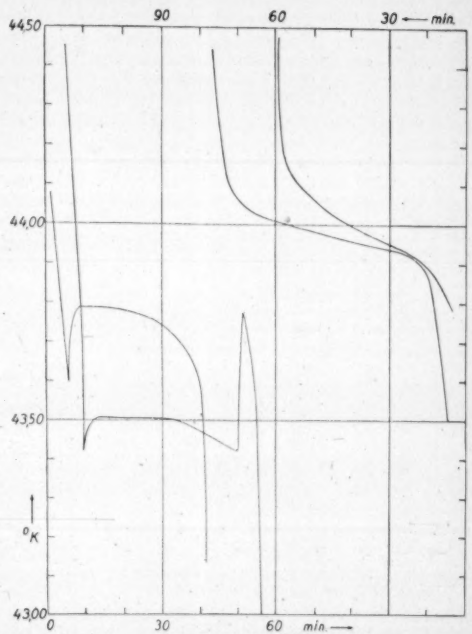


Abb. 8. Für die Erwärmungskurven rechts oben Zeit von links nach rechts fortschreitend, für die Abkühlungskurven links unten Zeit von rechts nach links fortschreitend. Substanz: Sauerstoff

Hier ist, abgesehen von der Gabelungs-Auffassung, wohl keine andere Deutung möglich, weil das Dasein einer zweiten, nur metastabilen Phase, unmittelbar beobachtet ist.

Eine nachträgliche Durchsicht der Literatur ergab, daß Giauque und Wiebe 1928 am HBr bei 81° abs. eine ganz ähnliche Erscheinung beobachtet haben, ohne freilich eine zureichende Erklärung zu geben[9]). Wir können ihre Ausführungen nicht anders verstehen, als daß sie Erscheinungen der Unterkühlung gesehen haben, von denen aus die Gleichgewichtstemperatur nicht wieder erreicht wurde.

Wir vergleichen nun einmal Abb. 5 mit 9, welch letztere ein gewöhnliches Gleichgewicht erster Art, also den Schnitt zweier Φ-Flächen ohne Berührung, darstellt. Wir fassen insbesondere die jeweils stabilen Teile dieser Flächen ins Auge, die in beiden

[7]) Diese geometrische Beweisführung verdanken wir einer mündlichen Mitteilung von F. Simon.

[8]) E. Justi u. M. v. Laue, Berliner Sitzungsberichte 1934, S. 237.

[9]) W. F. Giauque u. R. Wiebe, Journ. Amer. Chem. Soc. 50 (1928), 2193, besonders S. 2196/97: "The question of thermal equilibrium during measurement of such a transition naturally arises and we may say that while the process is one in which the measurements indicate that equilibrium is attained with difficulty, the evidence is against lack of equilibrium as a primary factor in preventing sharpness. For example, suppose that a transition is one that would occure sharply only if sufficient time were allowed. On cooling, a portion of the form stable at the higher temperature might fail to undergo the transition. When sufficiently low temperature had been reached, the rate of approach to true equilibrium might easily become negligible. However on heating to temperatures near to but below that of the true transition, it would expected, that a change toward equilibrium would proceed with evolution of heat but this was not observed. It would be rather surprising if equilibrium could not be attained with sufficient rapidity to show a heat effect at temperatures within a degree or two of that might be called the transition temperature." Nach Seite 2198 beträgt die integrale Umwandlungswärme

$$(W_1)_{T''} - (W_2)_{T''}$$

bei welcher die Temperaturen T' und T_*'' die Grenzen der Anomalie der spezifischen Wärmen darstellen, rund 125 cal pro Gramm. Läge ein „verschmiertes" Gleichgewicht erster Art vor, bei dem dies die Übergangswärme darstellte, so wäre die Beobachtung unverständlich. Denn die spezifische Wärme, abgesehen von der Anomalie, beträgt nach derselben Veröffentlichung, rund 10 cal pro Grad und Gramm. Die genannte Übergangswärme wäre bei Unterkühlung um 2° folglich mehr als ausreichend zur Erreichung der Gleichgewichtstemperatur, zumal die Wärmekapazität des Gefäßes bei diesen Versuchen klein war gegen die der zu messenden Substanz.

Abbildungen durch Punkte hervorgehoben sind. Die so definierte Fläche hat beim Gleichgewicht erster Art einen scharfen Knick, gemäß der ersten Gl. (4a) eine unendlich hohe spezifische Wärme, d. h. eine endliche Übergangswärme andeutend. Dieser fehlt beim Gleichgewicht dritter Art; die Richtungsänderung der Φ-Flächen ist stetig über einen gewissen Temperaturbereich verteilt. Wir werden daraus gemäß der genannten Gleichung auf anomale spezifische Wärmen nahe der Gleichgewichtstemperatur schließen.

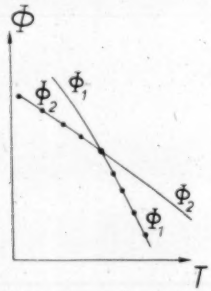


Abb. 9. Gleichgewicht erster Art

In der Tat weisen Justis Beobachtungen bei dem Sauerstoffübergang bei 44° darauf hin. In Abb. 8 nämlich stellen die beiden Kurven rechts die Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit bei einer gleichmäßigen Erwärmung dar. Überhitzung ist in beiden Fällen nicht eingetreten, daher ein dauernder Anstieg der Maxima und Minima. Man vermißt aber den für Gleichgewichte erster Art und ihre Übergangswärme kennzeichnenden Haltepunkt; hingegen ist der Anstieg der Kurven in der Nähe der Gleichgewichtstemperatur wesentlich flacher, als für andere Temperaturen, entsprechend großen spezifischen Wärmen.

Wie bereits in der ersten Veröffentlichung von den Verff. erwähnt, liegen ähnliche Beobachtungen Justis auch beim Kohlenoxyd am Übergang bei 61,5° vor; Mangel eines scharfen Haltepunktes bei der Erwärmung und Nichterreichung der Gleichgewichtstemperatur nach einer Unterkühlung sind auch hier beobachtet, wenn auch die Erscheinungen weniger ausgesprochen sind.

Wir fragen nach dem Verhalten des Volumens als Funktion der Temperatur bei einem Gleichgewicht dritter Art. Nach (2), (4) und (8) folgt

$$V_1 - V_2 = V_{12} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \Phi_{12}}{\partial p\, \partial T^2}\right)(T - T_g)^2 . \quad (10)$$

Also berühren sich die Kurven $V_1(T)$ und $V_2(T)$ im Punkte T_g (Abb. 10). Während aber in Abb. 7 die Enthalpiekurve W_1 notwendig oberhalb der Kurve W_2 liegen mußte, sollte 1 die bei höherer Temperatur stabile Phase sein, so läßt sich hier nichts derartiges behaupten; es ist vielmehr Willkür, daß wir in der Abbildung $V_1 = V_2$ angenommen haben. Nach den Beobachtungen scheint aber dieser Fall vorzukommen.

Hat sich die Phase 1 unterkühlen lassen, und tritt dann die Umwandlung ein, so kann, wie gezeigt, die Temperatur T_g niemals wieder erreicht werden und die Volumenänderung erfolgt deshalb in Abb. 10 längs eines Weges, der links von T_g

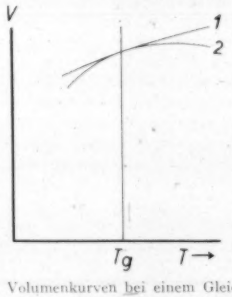


Abb. 10. Volumenkurven bei einem Gleichgewicht dritter Art

irgendwie von der Kurve 1 zur Kurve 2 führt, dessen Gestalt wohl noch sehr von Zufälligkeiten abhängt. Jedenfalls entsteht, wenn man dann wieder bis zu T_g erwärmt, bei Volumenmessungen eine Art „Hystereseschleife". Diese ist in der Tat beim Methan auch beobachtet[10]). (Abb. 11).

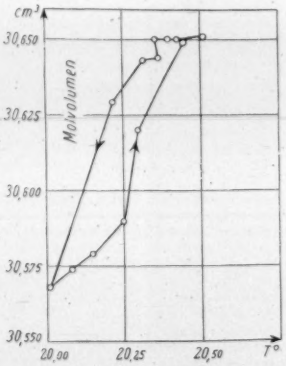


Abb. 11. Molvolumen des Methans nach Heuse; der linke Ast ist mit fallender, der rechte mit steigender Temperatur gemessen

[10]) W. Heuse, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **147** (1930), 282.

Darin scheint mir ein Beweis zu liegen, daß Methan bei 20,4° einen wirklichen Phasenübergang, selbstverständlich dritter Art, hat, sofern man nicht die Auffassung vorzieht, die Φ-Fläche „gabele" sich. Ebenso aber scheint es bei dem Umwandlungspunkt bei etwa 723° K (450° C) beim β-Messing zu stehen. Die Stetigkeit des Volumens und das Fehlen einer Wärmetönung für einen Temperaturpunkt beweisen, daß keine Umwandlung erster Art vorliegt, die Erscheinung der Unterkühlung aber, daß, falls nicht „Gabelung" stattfindet, hier zwei verschiedene Phasen vorhanden sind[11]). Anomal große spezifische Wärmen zu beiden Seiten sprechen mehr für ein Gleichgewicht dritter Art.

4. Umwandlungen vom Ammoniumchloridtypus

Schließlich möchten wir hier eine ganze Klasse anscheinend gleichartiger Umwandlungen besprechen, die man als Umwandlungen vom Ammoniumchloridtypus bezeichnet, weil sie an dieser Substanz zuerst beobachtet wurden. Sie haben sich aber auch bei Ammonium-Bromid, -Jodid, -Sulfat, -Nitrat, -Cyanid, sowie Mischkristallen aus diesen Körpern[12]) gefunden und hängen sicherlich mit der ihnen gemeinsamen NH_4-Gruppe zusammen. Weiter sind hier ähnliche Beobachtungen an Jod-, Brom- und Phosphorwasserstoff[13]) zu nennen, unter anderem die unter 3. erwähnte Umwandlung des HBr bei 81° (Abb. 12). Bei allen diesen Körpern treten in den Kurven der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur Maxima auf, welche sich auf gewisse kleine, aber endliche Bereiche beschränken. Übergangswärmen bei Temperaturpunkten sind ebensowenig beobachtet, wie Volumenunstetigkeiten; folglich liegen sicher keine Gleichgewichte erster Art vor.

F. Simon[14]), der viel für ihre Erforschung getan hat, faßt diese Stellen als molekulare Umwandlungen innerhalb einer einheitlichen Phase auf und setzt sie in nahe Beziehung zu den sogenannten Schottky-Umwandlungen. Pauling hat sich dem angeschlossen[15]). Man wird über die Anschauungen so verdienter Forscher gewiß nicht leicht hinweggehen; dennoch glaube ich nicht, daß alle diese Umwandlungen sich nach ihnen deuten lassen[16]).

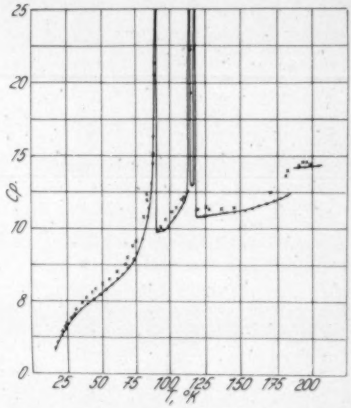


Abb. 12. Verlauf der spezifischen Wärme C_p des festen HBr × nach Eucken u. Karwat ● nach Giauque u. Wiebe

Allerdings haben Simons Deutung und die unsrige manche Folgerung gemeinsam, u. A. die Anomalien der spezifischen Wärme; man könnte sich z. B. recht gut denken, daß bei mehr quantitativer Durchführung des Simonschen Gedankens die Φ-Fläche einer einheitlichen Phase eine Unstetigkeitskurve erhält, an der die Gl. (1), (4), (8) erfüllt sind. Zwischen einem solchen Falle und den Gleichgewichten dritter Art können wohl nur Unterkühlungen oder Überhitzungen entscheiden. Alles andere, mag es auch so sehr an richtige Phasenübergänge erinnern, wie das plötzliche Einsetzen der Piezoelektrizität beim NH_4Cl unterhalb 272° K, das plötzliche Auftreten von Doppelbrechung beim NH_4Br[17]) oder die plötzlichen Änderungen in den Absorptionskoeffizienten für Ultrarot[18]) (Abb. 13), wäre unseres Erachtens schließlich auch als Begleiterscheinung einer Unstetigkeit in der

[11]) H. v. Steinwehr u. A. Schulze, Phys. Zeitschr. **35** (1934), 385. Abb. 6 zeigt die Stetigkeit des Volumens, wobei die im Widerspruch zu unseren Ausführungen stehende Extrapolation wohl nicht zwingend ist, Abb. 7 die Unterkühlbarkeit.

[12]) F. Simon, Ann. d. Phys. **68** (1922), 241; F. Simon, Cl. e. Simson u. M. Ruhemann, Zeitschr. f. phys. Chem. **129** (1927), 339.

[13]) A. Eucken u. C. Karwat, Zeitschr. f. phys. Chem. **112** (1924), 467; W. F. Giauque u. R. Wiebe, Journ. Amer. chem. Soc. **51** (I) (1929), 144; A. Eucken u. C. Karwat a. a. O.; W. F. Giauque u. R. Wiebe, Journ. Amer. chem. Soc. **50** (1928), 2193; K. Clusius, Zeitschr. f. Elektrochemie **39** (1933), 598.

[14]) Franz Simon, Ergebnisse der Naturwissenschaften **9** (1930), 222, insbesondere 258; Franz Simon u. Rose Bergmann, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **8** (1930), 255.

[15]) L. Pauling, Phys. Rev. **36** (1930), 430.

[16]) Ein Kriterium für die Zulässigkeit (nicht Notwendigkeit) der Simon-Paulingschen Deutung liegt in der Entropiezunahme im Umwandlungsbereich, welche danach pro Mol stets gleich $R \cdot \ln \cdot M$ ($M = 2, 3, \ldots$) ist. Dieses Kriterium trifft zu bei Methan und Bromwasserstoff, nicht aber Sauerstoff von 44°, Kohlenoxyd von 61° und β-Messing von etwa 723° abs. Beim β-Messing beträgt der Energiebedarf der Umwandlung nach Steinwehr u. Schulze 3 cal/g, das ist bestimmt weniger als $R \cdot T \cdot \ln 2$ pro Mol, einerlei, ob man eine isomorphe Mischung oder intermetallische Verbindung zur Umrechnung von g auf Mol annimmt.

[17]) A. Hettich, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **168** (1934), 353.

[18]) R. Pohlmann, Zeitschr. f. Phys. **79** (1932), 394.

Φ-Fläche einer einheitlichen Phase denkbar, wenngleich nichts Näheres darüber bekannt ist. Aber außer der schon erwähnten Unterkühlung am HBr hat sich bei Volumenmessungen am NH_4Cl eine

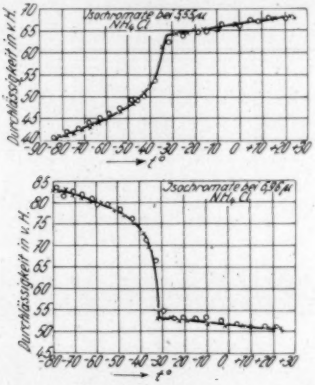


Abb. 13. Absorption ultraroter Strahlung im NH_4Cl nach Pohlman
× entspricht sinkender, ○ steigender Temperatur

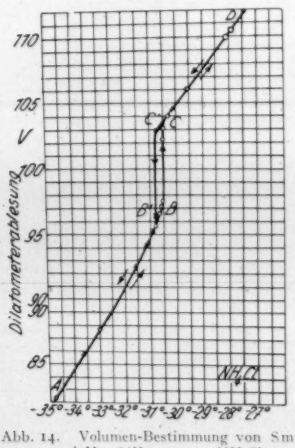


Abb. 14. Volumen-Bestimmung von Smits und MacGillavry am NH_4Cl

Hystereseschleife gefunden[19]) (Abb. 14), ganz wie beim Methan (Abb. 11); diese hat sich zudem bestätigt bei den Beobachtungen der Piezoelektrizität[20]). Während hier die Breite der Schleife im Temperaturmaß nur $0{,}3^0$ beträgt, zeigt eine Absorptionsmessung für Ammoniumsulfat[21]) eine Schleife, die sich über 90^0 erstreckt. Bei diesen Körpern bleibt wohl nur die Wahl zwischen einer „Gabelung" und einem Gleichgewicht von der dritten Art zwischen zwei verschiedenen Phasen.

[19]) A. Smits u. Mac Gillavry, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **166** (1933), 97.
[20]) A. Hettich a. a. O.

5. Zusammenfassung

Wir haben hier neuere thermische Beobachtungen unter möglichst einfachen Gesichtspunkten der phänomenologischen Thermodynamik einzuordnen versucht. Am wahrscheinlichsten ist uns für manche, daß es sich bei ihnen um Gleichgewichte dritter Art zwischen zwei verschiedenen Phasen handelt; jedoch können wir die Auffassung nicht widerlegen, daß die Φ-Fläche sich an den Umwandlungsstellen „gabelt"[22]). Die Simon-Paulingsche Deutung hingegen als Umwandlung innerhalb einer und derselben Phase können wir nicht als auf alle beobachteten Fälle passend anerkennen. Weitere Versuche und eine molekulare Theorie sind erstrebenswerte Ziele zukünftiger Forschung.

6. Diskussion

Gorter-Haarlem: Ich möchte betonen, daß bei Vorliegen einer Gabelung es einstweilen keinen prinzipiellen Grund gibt, daß die „Ordnung" der Umwandlung ganzzahlig sein muß. Würde die Differenz der thermodynamischen Potentiale bei Annäherung an den Übergangspunkt z. B. proportional zu $(\Delta T)^{5/3}$ abnehmen, so könnte man sagen, daß eine Umwandlung der Ordnung 5/3 vorliegt. Der Sprung in der spezifischen Wärme wäre dann unendlich groß, die Umwandlungswärme aber Null.

F. Hund-Leipzig: Zum Begriff „Phase" gehört gewöhnlich auch das Merkmal, daß man es den Eigenschaften — thermische und kalorische Zustandsgleichung usw. — einer einzelnen Phase nicht anmerkt, ob es noch andere Phasen des Stoffes gibt. Dieses Merkmal wird verletzt, wenn es Kurven in der p, T-Ebene gibt, auf denen „Umwandlungen

[21]) R. Pohlmann a. a. O.
[22]) In der angeführten Veröffentlichung in den Berliner Sitzungsberichten 1934, S. 237, haben wir gesagt, W. H. Keesom habe am Helium, um die beobachtete Umwandlung als eine der zweiten Art zu erweisen, die Ehrenfestsche Beziehung

$$(c_1 - c_2)\left(\frac{\partial V_1}{\partial p} - \frac{\partial V_2}{\partial p}\right) + T\left(\frac{\partial V_1}{\partial T} - \frac{\partial V_2}{\partial T}\right)^2 = 0$$

numerisch nachgeprüft. Das ist in dieser Form nicht richtig, vielmehr hat Keesom (Comm. Leiden, Suppl. 75a, 1933) dazu die ebenfalls von Ehrenfest, aber schon vorher von ihm selbst angegebene Gleichung für die Übergangskurve (eine veränderte Clausius-Clapeyron-Gleichung) benutzt

$$\frac{dp}{dT} = \frac{c_1 - c_2}{T\left(\frac{\partial V_1}{\partial T} - \frac{\partial V_2}{\partial T}\right)}.$$

Die erstere Beziehung aber haben, wie am angeführten Orte gesagt, Clusius und Perlick für Methan nachgeprüft.

dritter Ordnung" stattfinden; denn zwei Funktionen $\Phi(p, T)$ stimmen nur dann auf einer Kurve in Wert, ersten und zweiten Ableitungen überein, wenn sie einen ganz speziellen Zusammenhang haben.

Keesom-Leiden: Zu den Ausführungen des Vorredners möchte ich zunächst bemerken, daß ich vorziehen würde, nicht von Gleichgewichten zweiter oder höherer Art zu reden, sondern nur von Umwandlungen zweiter oder höherer Art. Es ist dies auch wohl im Sinne Ehrenfests, der in der bezüglichen Arbeit im angedeuteten Sinne nur von Umwandlungen spricht.

Weiter möchte ich darauf hinweisen, daß in Comm. Leiden Suppl. No. 76c § 3c [Physica **1** (1933), 161] Frl. A. P. Keesom und ich schon die vom Vorredner aufgeworfenen Fragen diskutierten.

Dem Schluß, das Auftreten von Umwandlungen zweiter Art sei nicht wahrscheinlich, kann ich mich nicht anschließen. Ich möchte dagegen bei meiner Meinung bleiben, daß die experimentellen Ergebnisse, soweit sie bis jetzt am flüssigen Helium vorliegen, am besten mittels der Bezeichnung „Umwandlung zweiter Art" beschrieben werden. Daß dabei eine vom Vorredner betrachtete Gabelung der Φ-Fläche vorliegen sollte, dafür geben die Experimente mit flüssigem Helium keine Andeutung, im Gegensatz zu den vom Vorredner erwähnten Ergebnissen für Sauerstoff usw. Bei den vielfach wiederholten Überschreitungen der λ-Kurve des flüssigen Heliums, die bei den Messungen von Frl. Keesom und mir gemacht wurden, wurde eine Unterkühlung niemals wahrgenommen, ebenso wenig wie eine Überhitzung. Dagegen wurde bei Überschreitung der Schmelzkurve Unterkühlung beobachtet.

Mit Hinsicht hierauf sei weiter bemerkt, daß es mir keineswegs nötig erscheint, daß einer geometrisch möglichen Ausbreitung einer Zustandsfläche durch eine Umwandlungskurve hindurch immer physikalisch realisierbare Zustände entsprechen müssen. Beim Übergang fest-flüssig scheint doch der Fall vorzuliegen, daß eine Ausbreitung des festen Blattes in das Gebiet der Flüssigkeit hinein nicht (als Gleichgewicht) realisierbar ist.

v. Laue: Da nach Tammann, „Aggregatzustände" (Leipzig 1922, S. 277—278) Erwärmung fester Körper über ihre Schmelztemperatur hinaus in einigen Fällen beobachtet ist, kann ich Herrn Keesoms Ansicht über die Umwandlungen fest-flüssig nicht ganz teilen.

Clusius-Göttingen: Auf eine gewisse Schwierigkeit bei der Behandlung der Phasenumwandlungen sei noch hingewiesen. Geht man nämlich bei der O_2-Umwandlung bei 43,5° abs. einmal einige Grade über und dann einige Grade unter den Unstetigkeitspunkt, so wird man feststellen, daß der Sauerstoff hier in zwei verschiedenen Kristallsystemen vorliegt[23]). Ohne eine eingehendere Prüfung des Umwandlungsphänomens selbst würde daher niemals der Verdacht aufsteigen, daß man es nicht mit einer einfachen Phasenumwandlung zu tun hat. Die beim Sauerstoff von Herrn Justi beobachteten Effekte können nun sehr gut durch Verzögerungserscheinungen hervorgerufen sein[24]). In diesem Sinne wären Umwandlungen, bei denen eine Umkristallisation nachgewiesen ist, nicht als Umwandlungen höherer Ordnung zu klassifizieren.

Eine besondere Betrachtung verdienen alle Fälle, bei denen eine Umkristallisation bestimmt fehlt. Solche „Umwandlungen" sind unscharf. Ein qualitatives Kriterium für ihr Vorliegen scheint darin zu bestehen, daß die gesamte Umwandlungsenergie relativ klein gegen $k \cdot T$, jedenfalls aber nicht größer ist. Das Auftreten der freien Rotation im Gitter des Methans bietet dafür ein gutes Beispiel; hier beträgt die Umwandlungsenergie 18 cal bei 20,4° abs. In dem Umwandlungsgebiet ist es ziemlich gleichgültig, ob ein Molekül schon frei drehbar ist oder noch nicht; der energetische Unterschied zwischen beiden Zuständen ist eben gegen $k \cdot T$ nicht sehr groß. Im übrigen erfährt das Gitter nur eine sehr unbedeutende Weitung beim Eintritt freier Rotation und ist oberhalb und unterhalb von 20,4° abs. identisch.

Aus kristallchemischen Untersuchungen wissen wir aber, daß relativ geringfügige Änderungen der Packungsdichte doch oft das Auftreten eines anderen Kristallsystems erzwingen können. Bei dem mehr stabförmigen Sauerstoffmolekül ist es wahrscheinlich, daß der Übergang von der pendelnden zur frei drehbaren Form mit einer so viel größeren Raumbeanspruchung einhergeht, daß das ursprünglich vorliegende Gitter nicht mehr stabil bleibt. Die Umwandlung wird also eingeleitet durch die beginnende freie Rotation der O_2-Moleküle, die dann zwangsläufig eine Gitteränderung nach sich zieht. In diesem Falle lagert sich über die zum Auftauen der rotatorischen Freiheitsgrade notwendige Energie noch die Änderung der potentiellen Gitterenergie. Die gesamte Umwandlungswärme ist dann erheblich größer als $k \cdot T$; sie beträgt bei Sauerstoff in der Tat etwa 170 cal bei 43,5° abs.

[23]) W. Wahl [Zeitschr. f. phys. Chem. **84** (1913), 116] beobachtete, daß dicht unterhalb des Schmelzpunktes zunächst eine glasartig durchsichtige Kristallart auftritt. Bei tieferer Temperatur zerrieselt diese zu einem feinen, undurchsichtigen Pulver. Nach den Angaben Wahls liegt die Temperatur dieser Umwandlung „nicht weit unter der Schmelztemperatur"; es kann sich nach diesen Angaben nur um den kalorisch genau festgelegten Unstetigkeitspunkt bei 43,5° abs., nicht um die Umwandlung bei 23,6° abs. handeln.

[24]) K. Clusius [Zeitschr. f. phys. Chem. B. **3** (1929), 41] fand den Umwandlungspunkt scharf; ebenso betonen Giauque und Johnston [Journ. Am. Chem. Soc. **51** (1929), 2300], daß sich eine scharfe Umwandlungstemperatur (auf 0,05° genau) einstellt und stundenlang konstant halten läßt.

(Eingegangen am 14. September 1934)

Bemerkungen zum Problem der Zustandsumwandlungen höherer Art

Von A. Eucken, Göttingen

Inhalt: 1. Einleitung. 2. Die Verlängerung der Dampfdruckkurve über den kritischen Punkt als Zustandsumwandlung dritter Art. 3. Charakteristische Tieftemperaturumwandlungen als verkappte Phasenumwandlungen (1. Art). 4. Kinetische Ursachen derartiger Umwandlungen: a) Bildung geordneter Mischphasen; b) Rotation der Molekeln im Gitter. 5. Analogien zu der Rotation gasförmiger Molekeln. 6. Verhalten von Mischkristallen Argon–Methan.

1. Obgleich es auf Grund experimenteller Ergebnisse zunächst den Anschein hatte, als ließen sich eine Anzahl von Beispielen für Zustandsumwandlungen[1]) zweiter Art (im Sinne Ehrenfests) angeben, so möchte ich doch den vorangehenden Ausführungen Herrn von Laues vollkommen darin zustimmen, daß die wirkliche Existenz derartiger Umwandlungen vom thermodynamischen Standpunkt betrachtet kaum möglich ist. Dagegen scheint es mir zweifelhaft zu sein, ob es zutreffend ist, mit Herrn von Laue in den bisher als Zustandsumwandlungen zweiter Art angesehenen Umwandlungen fester Körper Zustandsumwandlungen dritter oder höherer Art zu erblicken; vielmehr möchte ich glauben (Näheres in den Abschnitten 3ff.), daß man hier eine besondere Art Zustandsumwandlungen erster Art vor sich hat[2]), welche ich als „verkappte" Phasenumwandlungen (erster Art) bezeichnen möchte.

2. Dagegen ist es, wie an anderer Stelle[3]) ausführlicher dargelegt wurde, möglich, im hyperkritischen Gebiet längs der Fortsetzung der Dampfdruckkurve über den kritischen Punkt hinaus das Vorhandensein einer Zustandsumwandlung dritter Art anzunehmen. Die Verhältnisse liegen in diesem Falle insofern einfacher als bei zahlreichen Umwandlungen, die sich im festen Zustand abspielen, als hier keinerlei Verzögerungserscheinungen auftreten. Freilich ist es zweifelhaft, ob selbst in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes tatsächlich eine wirkliche Diskontinuität der Differentialquotienten $\left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_p$ bzw. $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$ vorhanden ist, oder ob es sich nur um sehr spitze Maxima der Kurven $c_p = f(T)_p$ bzw. $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \varphi(T)_p$ usw. handelt. Aber selbst, wenn letzteres der Fall sein sollte, was als wahrscheinlich anzusehen ist, stünde nichts im Wege, die Beobachtungsergebnisse wenigstens bis etwa $5-10^0$ oberhalb des kritischen Punktes formal mit guter Annäherung durch die für eine Zustandsänderung dritter Art gültigen Gleichungen zu beschreiben. Vom Standpunkt der schematischen Figuren Herrn von Laues für den Verlauf der F_p-Kurven bei Zustandsumwandlungen höherer Ordnung ist es übrigens bemerkenswert, daß hier der Fall der Abb. 5 Herrn von Laues nicht in Frage kommt, da nach dieser die Molwärme nicht ein spitzes Maximum, sondern ein von zwei (abgerundeten) Maximis eingeschlossenes Minimum durchlaufen müßte. Vielmehr kann es sich hier nur um eine einzige F_p-Kurve handeln, welche an einer Stelle eine relativ starke Krümmung besitzt (mit einer Diskontinuität des dritten Differentialquotienten).

3. Seit der Entwicklung der Kalorimetrie bei tiefen Temperaturen wurde in diesem Gebiete, namentlich bei kondensierten Gasen, eine verhältnismäßig große Anzahl von kalorischen Unstetigkeiten entdeckt[4]), die sich vor der Mehrzahl der bis dahin bekannten Umwandlungen allotroper Modifikationen fester Körper[5]) dadurch auszeichnen, daß Verzögerungserscheinungen nur in relativ geringem Umfange eintreten, und daß die Effekte daher experimentell ziemlich gut reproduzierbar sind. Ein großer Teil dieser kalorischen Unstimmigkeiten konnte ohne weiteres als normale Phasenumwandlungen angesprochen werden, da hier — soweit die Versuchssubstanzen hinreichend rein waren — innerhalb eines außerordentlich kleinen Temperaturintervalls eine relativ große Wärmemenge frei bzw. absorbiert wird. Indessen blieb noch eine Anzahl von Stoffen übrig

[1]) Verschiedene Autoren [z. B. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. A **170** (1934), 380] haben, wie mir scheint mit Recht, an der Bezeichnung „Phasenumwandlungen höherer Art" Anstoß genommen, da mit dem Gibbsschen Begriff „Phase" oder vielleicht exakter „Phasenunterschied" (vgl. hierzu Müller-Pouillets Lehrb. d. Physik, 11. Aufl., Bd. III, 1 S. 451 f.) von jeher das Kennzeichen einer Diskontinuität einiger fundamentaler thermodynamischer Eigenschaften, insbesondere der Enthalpie und des Volumens, verknüpft war, welches gerade bei den Umwandlungen höherer Art fortfällt. Es wird daher, um diese Härte zu beseitigen, vorgeschlagen, die Bezeichnung „Phasenumwandlung", wie bisher, auf die Ehrenfestsche Phasenumwandlung erster Art zu beschränken, für die übrigen Ehrenfestschen Phasenumwandlungen aber den Ausdruck „Zustandsumwandlungen" zu verwenden.

[2]) Besonders zweifelhaft erscheint die Deutung der Sauerstoffumwandlung bei $43{,}5^0$ abs. als Phasenumwandlung dritter Art. Vgl. hierzu die Diskussionsbemerkung des Herrn Clusius.

[3]) Phys. Zeitschr. **35** (1934), 708.

[4]) Derartige Unstetigkeiten wurden bis 1930 zuerst nachgewiesen beim O_2, N_2 und CO von A. Eucken [Verh. d. Dtsch. phys. Ges. **18** (1916), 4], bei den Ammoniumhalogeniden von F. Simon [Ann. d. Phys. **68** (1922), 241], beim HCl, HBr und HJ von A. Eucken und C. Karwat [Zeitschr. f. phys. Chem. **112** (1924), 467], beim CH_4 von K. Clusius [Zeitschr. f. phys. Chem. B **3** (1929), 41], beim flüssigen He von M. Wolfke und W. H. Keesom [Proc. Amsterdam **31** (1928), 81, 90; **31** (1929), 800]. Seit 1930 sind noch bei einer ganzen Reihe weiterer Stoffe Unstetigkeiten entdeckt worden.

[5]) Es sei beispielsweise an die bekannten Umwandlungen: graues Zinn ⟶ weißes Zinn; rhombischer Schwefel ⟶ monokliner Schwefel erinnert.

(NH_4Cl, HBr, HJ, PH_3, CH_4, He), bei denen trotz aller Sorgfalt bei der Reinigung der Substanz und bei der Ausführung der kalorimetrischen Messung (ähnlich wie beim Curiepunkt des Eisens) ein endlicher Wärmeeffekt nicht in unmittelbarer Nähe eines scharfen Temperaturpunktes auftritt, bei denen vielmehr nur die spezifischen Wärmen innerhalb eines größeren oder geringeren Temperaturintervalls abnorm hohe Werte annehmen und dabei ein sehr steiles Maximum durchlaufen[5a]). Die gesamte Temperaturkurve $c_p = f(T)$ erwies sich in der Regel als recht gut reproduzierbar, doch brachte es die übliche Versuchsmethodik mit sich, daß diese Temperaturkurven bisher durchweg nur bei steigender Temperatur aufgenommen wurden. Dagegen wurde bis jetzt in zwei Fällen, beim CH_4[6]) und NH_4Cl[7]) das Volumen in der Nähe des Unstetigkeitspunktes sowohl bei steigender wie bei fallender Temperatur verfolgt. Es ergab sich hier die überraschende Tatsache einer Hysteresisschleife, d. h. innerhalb eines Intervalls von einigen Zehntelgraden fand man in gut reproduzierbarer Weise bei der Erwärmung eine wesentlich andere Volumen-Temperatur-Kurve[7a]), als bei der Abkühlung. Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, daß diese Hysteresisschleife nicht nur beim Volumen, sondern auch bei anderen Zustandsgrößen, z. B. der Enthalpie bzw. der spezifischen Wärme auftreten wird, mit anderen Worten, daß dieselbe ein für das ganze Phänomen durchaus charakteristisches Kennzeichen bildet.

Um das regelmäßige Auftreten einer derartigen thermischen Hysteresisschleife erklären zu können, kommt man selbstverständlich nicht mit thermodynamischen Betrachtungen aus, vielmehr bedarf es konkreter kinetischer Vorstellungen. Immerhin läßt sich auch vom thermodynamischen Standpunkt aus wenigstens das aussagen, daß innerhalb der Schleife eine Gleichgewichtskurve existieren muß. Am nächstliegenden erscheint hierbei die Annahme eines diskontinuierlichen Anstiegs, wie er einer Phasenumwandlung erster Art entspricht. Ferner darf es als thermodynamisch plausibel bezeichnet werden, daß sich in den zur Diskussion stehenden Fällen beim Durchschreiten des Temperaturgebiets der Hysteresisschleife deshalb kein wirkliches Zweiphasengleichgewicht einstellt, sondern daß die Umwandlung bei einer relativ raschen Erwärmung und Abkühlung meistens auf verschiedenen Wegen erfolgt, weil die Umwandlungsenergie relativ gering ist, zu gering, um eine zwischen den Gleichgewichtspunkten befindliche Potentialschwelle ohne weiteres überwinden zu können. In der Tat ist bei sämtlichen derartigen verkappten Phasenumwandlungen (erster Art) die gesamte Energiedifferenz ΔE_u zwischen einem Punkt vor und nach der Umwandlung[8]) relativ klein, worauf Herr Clusius bereits hinwies. Soweit es das bisherige Versuchsmaterial (Tab. 1) erkennen läßt, liegt ΔE_u durchweg in der Nähe von $\frac{RT}{2}$[8a]).

Tabelle 1

Substanz	T_g bzw. $\frac{RT_g}{2}$ ° abs. bzw. cal pro Mol.	ΔE_u
(He	2,2	~ 1)
CH_4	20,4	22,5
O_2 (?)	23,7	22
PH_3	30,3	19,5
N_2 (?)	35,4	51,4
HJ	72	70
HBr	89,5	etwa 80
(NH_4Cl	243	etwa 200)[8b])

Selbstverständlich ist es bei einer derartigen verkappten, durch eine abnorm hohe spezifische Wärme innerhalb eines größeren Temperaturintervalls gekennzeichnete Phasenumwandlung keineswegs ausgeschlossen, daß sich unmittelbar an sie eine normale Phasenumwandlung (mit großer Enthalpieänderung) anschließt, so daß sich beide Phänomene experimentell nicht ohne weiteres voneinander trennen lassen. Derartige Fälle, für die die Umwandlung des Monosilans bei 63,45° ein gut untersuchtes Beispiel bietet[9]), scheinen aber nicht allzu häufig zu sein.

4. Die molekularkinetische Ursache für das Auftreten einer verkappten Phasenumwandlung vom Typ des NH_4Cl oder CH_4 kann verschiedener Natur sein.

a) Einen theoretisch verhältnismäßig gut durchsichtigen Fall haben wir (freilich bei einem Zweistoffsystem) vor uns bei der Bildung einer ge-

[5a]) Auf diese offenbar eine zusammengehörige Gruppe bildenden Umwandlungen wies Herr von Laue bereits im Abschnitt IV seines Vortrags hin.

[6]) W. Heuse, Zeitschr. f. phys. Chem. A **147** (1930), 282.

[7]) A. Smits u. C. H. MacGilarry, Zeitschr. f. phys. Chem. A **166** (1933), 97.

[7a]) Vgl. hierzu die Abb. 11 und 14 des Vortrags des Herrn von Laue.

[8]) D. h. das Integral des Überschusses der Molwärme in dem fraglichen Gebiet über den normalen (graphisch zu intrapolierenden) Verlauf derselben.

[8a]) Die von F. Simon aufgestellte (an sich wenig wahrscheinliche) Hypothese, daß diese Umwandlungserscheinungen durch Quantensprünge zustande kommen, verlangt für den Wärmeeffekt den Wert $\Delta E_u = 1{,}37\, T_g$ (vgl. Fußn. 16 des Vortrages des Herrn von Laue), der im großen ganzen durch den experimentellen Befund nicht bestätigt wird.

[8b]) Es ist zweifelhaft, ob man berechtigt ist, das NH_4Cl ohne weiteres in diese Reihe einzuordnen, da die anderen Ammoniumsalze in dieselbe nicht hineinpassen. Bei den Ammoniumsalzen sind die Verhältnisse offenbar viel komplizierter als bei den aus einfachen Molekeln aufgebauten Körpern, da der Umwandlungseffekt hier nicht allein von dem NH_4^+-Ion, sondern auch von dem jeweiligen Anion abhängt. (Vgl. hierzu auch Fußn. 24.)

[9]) K. Clusius, Zeitschr. f. phys. Chem. B **23** (1933), 239.

ordneten festen Mischphase aus einer ungeordneten, wofür das System Cu–Au (50prozentige Mischung) wohl das bekannteste und bestuntersuchte Beispiel bietet. Für derartige Umwandlungen scheint ebenfalls das Auftreten einer thermischen Hysteresisschleife charakteristisch zu sein[10]). Auf Grund eines verhältnismäßig einfachen und plausiblen Ansatzes ist es nun Borelius[11]) kürzlich gelungen, dieses Phänomen theoretisch durch Berechnung der freien Enthalpie F_p als Funktion sowohl der Temperatur als auch des „Unordnungsgrades ξ" (einer Größe, die zwischen 0 und 1 variiert) zu berechnen. Das Hauptergebnis ist schematisch auf Abb. 1 wiedergegeben. Geht man von tiefer Temperatur aus, wo die Atome der (gut getemperten)

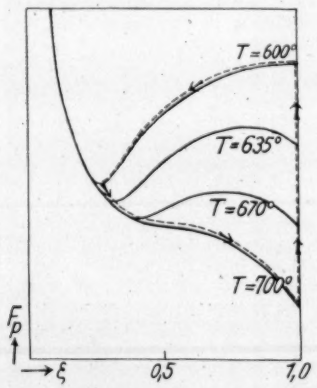


Abb. 1. Veranschaulichung des Zustandekommens einer Hysteresisschleife bei der Bildung geordneter Mischkristalle (nach Borelius)

Legierung weitgehend geordnet sind, so befindet man sich in der Mulde der Isothermen $T = 600°$. Bei Erwärmung verschiebt sich die Mulde nach größeren Werten von ξ hin, wobei sie allmählich flacher wird. Bei $T = 700°$ wird sie so flach, daß das System ohne weiteres das sehr viel weiter rechts liegende Minimum bei $\xi = 1$ (völllge Unordnung) erreichen kann. Kühlt man nunmehr ab, so bleibt das System vorläufig in dem spitzen Minimum der F_p-Isothermen bei $\xi = 1$. Da dieses aber bei sinkender Temperatur immer flacher wird und schließlich (bei 600°) ganz verschwindet, kehrt das System hier nahezu diskontinuierlich in die links befindliche Mulde zurück. Auf diese Weise entsteht die auf der Figur stark punktiert gezeichnete Hysteresisschleife, und es wird verständlich, daß dieselbe experimentell gut reproduzierbar ist. Nach der Figur müßte etwa bei $T = 670°$ eine echte Phasenumwandlung, also ein diskontinuierlicher Übergang von einem weitgehend geordneten in den völlig ungeordneten Zustand, im Prinzip möglich sein. Da indessen bei dieser Umwandlung ein zwischen den beiden Minimis liegendes Maximum der freien Enthalpie überwunden werden muß, unterbleibt sie, wenigstens bei einigermaßen rascher Abkühlung.

b. Die vorzugsweise bei tiefen Temperaturen auftretenden eigentümlichen Umwandlungen fester (kristallisierter) Körper vom Typ des CH_4 sind zweifellos nicht durch eine Änderung des Ordnungsgrades zu erklären, weil sich ja in diesen Fällen das Kristallgitter bei der Umwandlung nicht ändert und daher der Ordnungszustand der Gitterbausteine der gleiche bleiben muß. Doch ist zu vermuten, daß auch diese Umwandlungen durch ein gemeinsames kinetisches Grundphänomen bedingt sind. Als erster sprach Pauling[12]) die Vermutung aus, daß ein großer Teil der Tieftemperaturumwandlungen durch eine mehr oder weniger diskontinuierlich beginnende Rotation der Molekeln bzw. bestimmter Ionen (NH_4^+) innerhalb des Kristallgitters zu erklären sei[13]). In einer Reihe von Fällen tragen derartige Umwandlungen zwar durchaus den Charakter normaler Phasenumwandlungen: der Umwandlungspunkt ist scharf, der Verlauf der spezifischen Wärme oberhalb und unterhalb desselben normal, vor allem tritt eine Kristallgitteränderung ein. Beispiele hierfür bieten H_2S bei 103,6°, HCl bei 98,8° u. a. Wie es scheint, ist in diesen Fällen die Kristallgitteränderung als der primäre Vorgang anzusehen, durch den dann erst die Bedingungen für den Eintritt der Molekülrotation geschaffen werden[14]). Gerade bei den Phasenumwandlungen vom CH_4-Typ findet aber, soweit bisher Beobachtungen vorliegen, entweder überhaupt keine oder nur eine geringfügige Änderung des Kristallgitters statt, wodurch man zu den

[10]) Vgl. etwa die von G. Borelius, C. H. Johansson und J. O. Linde erhaltenen Widerstandstemperaturkurven [Ann. d. Phys. **86** (1928), 291, Abb. 4].

[11]) G. Borelius, Ann. d. Phys. **20** (1934), 57. Vgl. hierzu auch die kurz darauf erschienene Untersuchung U. Dehlingers [Zeitschr. f. phys. Chem. B **28** (1934) 343], der freilich eine etwas andere Auffassung vertritt, indem er annimmt, daß eine Hysteresisschleife (wenigstens beim System Cu–Au) nur bei hohen Drucken auftreten könne.

[12]) L. Pauling, Phys. Rev. **36** (1930), 430.

[13]) Freilich kommt für die Zustandsumwandlung des flüssigen Heliums diese Erklärungsmöglichkeit sicher nicht in Frage; hier liegt es wohl nahe, ähnlich wie bei den erwähnten metallischen Mischkristallen eine Änderung des Ordnungszustandes als kinetische Ursache der Umwandlung anzusehen (vgl. hierzu W. H. Keesom u. K. Clusius, Comm. Leid. 219e; W. H. Keesom, Comm. Leid. Suppl. 71e.)

[14]) Der umgekehrte Fall liegt offenbar bei dem oben erwähnten Monosilan vor, da diese Substanz unterhalb der eigentlichen Umwandlung einen abnormen Anstieg der spezifischen Wärme zeigt.

Schluß geführt wird, daß bei diesen stets die eigentliche Zustandsänderung praktisch allein darauf beruht, daß sich die bei tiefer Temperatur überwiegende thermische Oszillationsbewegung der Molekeln größtenteils in eine Rotation verwandelt[15]). Freilich kann sich diese Auffassung nur in einzelnen Fällen auf unmittelbare experimentelle Argumente stützen, doch liegen einerseits bis jetzt keinerlei Gegenargumente gegen dieselbe vor, andererseits ergeben sich aus ihr einige (in den folgenden Abschnitten kurz zu besprechende) Schlußfolgerungen, die sich mit experimentellen Tatsachen im Einklang befinden und daher indirekt ihre Richtigkeit bestätigen. Als direktes experimentelles Kriterium für das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein einer Rotation im festen Gitter kann bei polaren Molekeln das Verhalten der Dielektrizitätskonstanten dienen, die bei schwingenden Molekeln klein ist und meist einen kleinen positiven Temperaturkoeffizient besitzt, während sie bei rotierenden Molekeln infolge des hier möglichen Richteffektes groß ist und mit steigender Temperatur abnimmt[16]). Leider bietet unter den polaren Molekeln das HBr bei 89,5° bis jetzt anscheinend das einzige Beispiel für eine Umwandlung vom Typ des CH_4, bei dem der Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten untersucht wurde; hier zeigt dieselbe in der Tat das erwartete Verhalten, indem sie bei 89,5° innerhalb eines engen Temperaturbereichs von kleinen Werten mit positiven Temperaturkoeffizienten zu hohen Werten mit negativen Temperaturkoeffizienten übergeht. Bei Molekeln, bei welchen das resultierende Dipolmoment den Wert Null besitzt, bzw. Ionen, (CH_4, NH_4^+ usw.), bei denen daher eine Rotation die Dielektrizitätskonstante nicht beeinflussen kann, ließe sich das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein einer solchen wohl direkt nur durch optische Untersuchungen, insbesondere solche des Ramaneffektes nachweisen (die von intramolekularen Oszillationen herrührenden Linien müßten hier oberhalb des Umwandlungsintervalles eine Rotationsfeinstruktur aufweisen).

Die an einigen Ammoniumsalzen im ultraroten Spektralgebiet ausgeführten Absorptionsmessungen, auf die Herr von Laue bereits hinwies, lassen zwar charakteristische Änderungen des Spektrums beim Überschreiten des Umwandlungspunktes erkennen, doch steht z. Z. noch nicht sicher fest, wieweit dieselben durch das Auftreten bzw. Verschwinden einer Rotationsstruktur bedingt sind. Immerhin darf es als wahrscheinlich bezeichnet werden, daß wenigstens ein Teil der betreffenden Änderungen durch ein starkes Zurückgehen der Rotationsstruktur unterhalb des Umwandlungspunktes bedingt ist[16a]).

5. Einen prinzipiell ähnlichen Fall, wie man ihn bei den CH_4-artigen Umwandlungen im festen Zustand vor sich hat, begegnet man bei gasförmigen Molekeln, z. B. Äthan, in denen einzelne Radikale bei hoher Temperatur gegen den Rest der Molekel eine Drehung ausführen, während bei tiefer Temperatur (infolge gegenseitiger Kraftwirkungen der Atome) Torsionsschwingungen auftreten. Freilich läßt sich zeigen[17]), daß bei derartigen einfachen „gehemmten Rotatoren" kein Umspringen der einen Bewegungsart in die anderen innerhalb eines engen Temperaturbereichs erfolgt, vielmehr durchläuft die spezifische Wärme hier ein mehr oder weniger flaches Maximum, dessen Lage immerhin als ungefähres Kennzeichen für den Beginn der Rotation angesehen werden kann. Übrigens liegen die Verhältnisse qualitativ auch ähnlich bei freien gasförmigen Molekeln (ungehemmten Rotatoren); auch hier durchläuft die spezifische Wärme normalerweise ein Maximum, welches in einem Temperaturgebiet liegt, in dem die bei tiefer Temperatur nur geringfügige Rotation merklich zu werden beginnt. Es ist offenbar einleuchtend (und wird durch die vollständige Durchführung der Rechnung bestätigt), daß bei sonst gleichen Bedingungen (gleiches Trägheitsmoment usw.) die Rotation eines gehemmten Rotators um so später einsetzt, und daß daher das Maximum der spezifischen Wärme nach um so höheren Temperaturen verschoben wird, je stärker die Hemmung ist.

Faßt man nunmehr wieder die Rotationsumwandlung im festen Zustand ins Auge, so bedarf es vor allem einer Erklärung, warum hier im Gegensatz zu gasförmigen Rotatoren der Hauptanteil der Schwingungsbewegung sich innerhalb eines sehr engen Temperaturbereichs in eine Rotation verwandelt. Die Erklärung ist offenbar darin zu suchen, daß hier die Hemmung nicht mehr als konstant (temperaturunabhängig) angesehen werden

[15]) Von geringfügigen Gitteraufweitungen oder Deformationen, die eine unmittelbare Folge dieser Änderung der Molekularbewegung ist, kann hierbei abgesehen werden. Deformationen an Stelle von gleichmäßigen Gitteraufweitungen werden immer dann eintreten, wenn es sich um Molekeln und Kristallgitter von geringem Symmetriegrad handelt, bei denen man annehmen muß, daß die Rotation vorzugsweise um bestimmte Achsenrichtungen erfolgt. Ein Beispiel für einen derartigen Fall scheint HBr zu bilden [vgl. hierzu B. Ruhemann u. F. Simon, Zeitschr. f. phys. Chem. B **15** (1932), 389].

[16]) C. B. Smyth u. C. S. Hitchcock, Journ. Am. chem. Soc. **55** (1933), 1296; **56** (1934), 1084.

[16a]) Wie Abb. 5 der Arbeit R. Pohlmanns [Zeitschr. f. Phys. **79** (1932), 394] zeigt, tritt bei der bei normaler Temperatur vorgenommenen Ausmessung der Bande bei 7,1 μ des NH_4Cl ein bei 6,9 μ liegendes Nebenmaximum auf, das in einem, wenn auch wenig ausgeprägten Nebenmaximum bei etwa 7,3 μ ein Gegenstück zu haben scheint. Bei tieferer Temperatur verschwinden diese Nebenmaxima. Es liegt offenbar nahe, letztere als die *R*- und *P*-Zweige der bei hoher Temperatur durch Rotation auseinandergezogenen Bande anzusprechen; in der Tat liefert ihr Abstand mittels der Bjerrumschen Formel ungefähr das richtige Trägheitsmoment.

[17]) E. Teller u. K. Weigert, Gött. Nachr. **1933**, math.-phys. Klasse, S. 218.

kann. Bei tiefer Temperatur, solange noch praktisch alle Molekeln schwingen, besitzt sie zwar einen bestimmten Wert; sobald aber ein Teil der Molekeln zu rotieren beginnt, verkleinert sich die von ihr auf die übrigen Molekeln ausgeübte Hemmung, was sich in der Weise anschaulich vorstellen läßt, daß eine rotierende Gasmolekel von elliptischer oder tetraedrischer Gestalt sich einer Nachbarmolekel gegenüber eher wie eine glatte Kugel verhalten wird, als

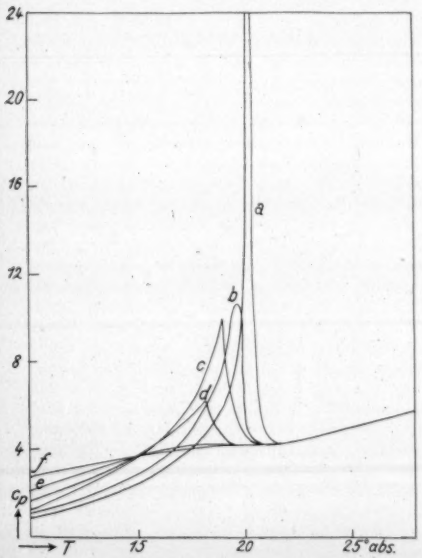


Abb. 2. Molwärme c_p des festen Methans (cal) bei verschiedenen Argonzusätzen.

a) 0,0 v. H. Ar, *b*) 2,0 v. H. Ar, *c*) 4,3 v. H. Ar, *d*) 9,8 v. H. Ar, *e*) 18,8 v. H. Ar, *f*) 34,5 v. H. Ar

eine nicht rotierende. Infolgedessen wird nunmehr der Rotationsbeginn weiterer Molekeln begünstigt, dadurch nimmt die Hemmung auf die noch schwingenden noch weiter ab, so daß der Rotationsbeginn beschleunigt fortschreitet und infolgedessen innerhalb eines relativ engen Temperaturbereiches bei fast sämtlichen Molekeln beendet ist. Auf Grund dieser Vorstellung[17a]) wird es prinzipiell möglich sein, die von Borelius für die Bildung geordneter Mischphasen ausgeführte Berechnung auf die Rotationsumwandlung zu übertragen, wobei freilich an Stelle des dort als Hilfsparameter benutzten „Ordnungsgrades" hier der Prozentsatz der rotierenden Molekeln zu verwenden wäre, der seinerseits noch eine Funktion des jeweils wirksamen Hemmungsgrades ist. Freilich wird die Rechnung erst vollständig zur Durchführung gebracht werden können, wenn es gelungen ist, den Temperaturverlauf der freien Energie bzw. der spezifischen Wärme des räumlichen gehemmten Rotators für eine Anzahl von Spezialfällen zu berechnen, wofür zur Zeit noch keine Angaben vorliegen[18]).

6. Es wurde nun versucht, experimentell zu prüfen, ob es durch geeignete Maßnahmen möglich ist, den erheblichen Unterschied, der zwischen der Art des Rotationsbeginns einzelner (gasförmiger) Rotatoren und der innerhalb eines festen Kristallgitters befindlicher Rotatoren besteht, auszugleichen und Übergänge zwischen den beiden Grenzfällen herzustellen. Zu diesem Zwecke wurden Mischkristalle aus Argon und Methan verschiedener Zusammensetzung untersucht und deren spezifische Wärmen zwischen 10° und 70° abs. verfolgt. Es war zu erwarten, daß der Argonzusatz zum reinen Methan 1. eine Herabsetzung der Hemmung bewirkt 2. daß die Hemmung bei genügend hohem Argonzusatz nicht mehr merklich von der Zahl der bereits rotierenden Methanmolekeln abhängt, daß also das bei reinem Methan verhältnismäßig schmale Umwandlungsintervall sich stark ausbreitet, und daß damit tatsächlich zum mindesten ein ähnliches Gesamtbild erhalten wird, wie wir es bei einzelnen gehemmten Rotatoren zu erwarten haben.

Das wesentliche Ergebnis der von Herrn Perlick durchgeführten Versuche ist auf Abb. 2 graphisch dargestellt[19]); die dort angegebenen Kurven sind bereits auf reines Methan umgerechnet, wobei angenommen wurde, daß die spezifische Wärme der Mischung sich additiv aus denen der Komponenten zusammensetzt. Es zeigt sich, daß sich bereits bei relativ geringen Argonzusätzen das bei reinem Methan noch recht schmale Umwandlungsintervall stark verbreitert und gleichzeitig, entsprechend einer abnehmenden Hemmung, nach tiefen Temperaturen hin verschiebt. Bereits bei einem Gehalt von 18,8 v. H. Argon ist nur noch ein ziemlich flacher Buckel übrig geblieben; bei 34,5 v. H. Argon zeigt die Kurve bis 10° abs. hinab einen nahezu völlig glatten Verlauf.

[17a]) Ohne die Umwandlungen am Typ des CH_4 und NH_4Cl speziell durch das Einsetzen einer Rotation zu erklären, sprach bereits F. Simon [Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **9** (1930), 258] die Vermutung aus, daß die Zusammendrängung des Umwandlungseffektes auf ein enges Temperaturintervall durch eine Abnahme der Wechselwirkungen zwischen den Nachbarmolekeln zustande kommt, die jedesmal dann eintritt, wenn einige Molekeln in den für höhere Temperaturen charakteristischen Zustand übergegangen sind.

[18]) Ansätze zur Lösung dieser Aufgabe scheint eine (bisher nur in Gestalt einer kurzen Mitteilung vorliegende) Untersuchung H. H. Nielsens [Phys. Rev. **45** (1934), 127] zu enthalten.

[19]) Die Arbeit wird ausführlich in der Zeitschr. f. phys. Chem. B veröffentlicht werden.

Schließlich möge noch auf folgenden bemerkenswerten Punkt hingewiesen werden: Bei gasförmigem Methan muß das Maximum der Rotationswärme bei etwa 42° liegen[20]), wenn man annimmt, daß (analog wie beim Ortho- und Parawasserstoff) drei durch die Verschiedenheit ihrer Rotationsquantenzahlen gekennzeichnete Methanmodifikationen existieren, die nicht ohne weiteres ineinander übergehen können. Da nun die in Argon eingebetteten Methanmolekeln sich zweifellos wie gehemmte Rotatoren verhalten, müßte sich das Maximum zu einer höheren Temperatur verschieben[21]). Daß indessen der Rotationsbeginn bei geringem Argongehalt und auch bei reinem Methan tatsächlich vorwiegend bei einer erheblich tieferen Temperatur erfolgt, ist zunächst überraschend. Der experimentelle Befund kann offenbar nur dadurch erklärt werden, daß die Übergangsverbote zwischen den drei Methanmodifikationen hier weitgehend aufgehoben sind, daß die Rotationswärme des Methans also hier im wesentlichen der sogenannten „Interkombinationskurve" folgt, bei welcher die Rotationsquanten um eine Einheit springen können, und daher das Maximum der Rotationswärme zu einer viel tieferen Temperatur (5° abs.) als beim gasförmigen Methan verschoben wird. Da es sich bei den CH_4–Ar-Mischkristallen und auch beim reinen festen Methan um gehemmte Rotatoren handelt, müssen hier die Maxima des Rotationsanteils der spezifischen Wärme bei einer Temperatur oberhalb 5° liegen[22]), was nach Abb. 2 durch die Beobachtungen bestätigt wird[23]) [24]).

[20]) P. S. Villars u. G. Schulze, Phys. Rev. **38** (1931), 998. Die von diesen Autoren für das höhere Temperaturgebiet angegebenen Werte sind indessen unzutreffend [vgl. hierzu R. Renner, Phys. Zeitschr. **35** (1934), 811].

[21]) Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei argonreichen Mischungen ein derartiges Maximum tatsächlich auftritt. Indessen lassen die Versuchsergebnisse hierüber kein eindeutiges Urteil zu, da sich die argonreichen Mischkristalle, die durch rasche Abkühlung zu erhalten sind, bei langsamer Erwärmung (während der Messung der spezifischen Wärmen) entmischen; dieser Vorgang ist mit relativ großen (übrigens schlecht reproduzierbaren) Wärmeeffekten verknüpft, die sich der normalen spezifischen Wärme überlagern.

[22]) Man wird anzunehmen haben, daß die Temperatur (T_u) der Rotationsumwandlung im festen Zustand im Verhältnis zur Temperatur (T_m) des Maximums der Rotationswärme im Gas um so höher liegt, je stärker die Hemmung ist, d. h. je mehr die betreffende Molekel von der Kugelgestalt abweicht und je größer die gegenseitigen Richtkräfte der Molekeln sind. Auf diese Weise wird verständlich, daß das Verhältnis T_u/T_m, welches beim CH_4 nur etwas mehr als 4 beträgt, bei den Halogenwasserstoffen etwa auf den Wert 9—10 ansteigt.

[23]) Bei der 34,5prozentigen Mischung scheint das Maximum bereits unterhalb 10° abs. zu liegen.

[24]) Obgleich, wie bereits erwähnt, die Verhältnisse bei den Ammoniumsalzen erheblich komplizierter sind als bei Stoffen, die aus einer einzigen Molekülart aufgebaut sind, gewinnt es im großen ganzen (abgesehen von einigen speziellen Fällen) doch den Anschein, als ob das Verhalten dieser Salze mit dem CH_4–Ar-Mischkristall in Parallele gestellt werden könne, indem der nahezu diskontinuierliche Umwandlungseffekt um so geringer wird (sich offenbar gleichzeitig auf ein größeres Intervall ausbreitet), je größer die Anionen, je weiter also die NH_4^+-Ionen voneinander entfernt sind.

(Eingegangen am 2. Oktober 1934)

Zusammenfassung

Als ein Beispiel für eine Zustandsumwandlung dritter Art kann die Verlängerung der Dampfdruckkurve über den kritischen Punkt hinaus angesehen werden.

Eine Gruppe offenbar eng zusammengehöriger Tieftemperaturumwandlungen im festen Zustand wird als „verkappte" Zustandsumwandlungen erster Art angesehen. Vom kinetischen Standpunkt sind diese entweder durch Änderungen des molekularen Ordnungszustandes oder durch das Einsetzen bzw. Verschwinden einer Rotationsbewegung der Molekeln zu erklären. Die Tatsache, daß der Rotationszustand sich innerhalb eines verhältnismäßig kleinen Temperaturintervalls stark ändert, wird dadurch gedeutet, daß die von den Molekeln aufeinander ausgeübte Rotationshemmung um so kleiner ist, je mehr Molekeln bereits rotieren.

Einzelvorträge

Elektronen- und Gitterleitung beim Wärmefluß in Metallen

Von E. Grüneisen und H. Reddemann

(Vorgetragen von E. Grüneisen)

Inhalt: 1. Einleitung. 2. Wärmewiderstand als Funktion der Temperatur. 3. Regel der isothermen Geraden. 4. Abweichungen von der I.G.-Regel. 5. Deutung der Ergebnisse. 6. Zusammenfassung.

1. Einleitung

Der alte Koenigsbergersche Gedanke, daß der Wärmefluß in Metallen nicht nur auf Elektronen-, sondern auch auf Gitterleitung beruhe, ist wiederholt geprüft worden, ohne daß bisher volle Klarheit erzielt wäre. Der Grund liegt in der Schwierigkeit, beide Leitungsvorgänge zu unterscheiden oder zu isolieren. Zwar kann man versuchen, die Euckenschen Ergebnisse über die Gitterleitung von Isolatoren auf Metalle zu übertragen, doch bleibt es zweifelhaft, wie Gitterleitung λ_g und Elektronenleitung λ_e sich zur Gesamtwärmeleitung λ zusammensetzen. Der primitivste Ansatz

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_g , \qquad (1)$$

der in höherer Temperatur nicht ohne Erfolge angewandt worden ist, wird für tiefe Temperaturen von der Theorie (Peierls) für unzulässig erklärt. Trotzdem wollen wir vorläufig mit ihm rechnen

und untersuchen, ob er zu Widersprüchen mit der Erfahrung führt.

Eucken hat gefunden, daß die Wärmeleitung im nichtmetallischen ungestörten Kristall mit sinkender Temperatur stark zunimmt, etwa

$$[\lambda_g] \sim T^{-1}. \quad (T = \text{abs. Temp.}) \qquad (2)$$

Er fand ferner, daß durch Störung des Gitters, etwa durch Fremdatome, zu dem Wärmewiderstand $[w_g] = \frac{1}{[\lambda_g]}$ ein temperaturunabhängiger Zusatzwiderstand ω hinzukommt, so daß ein Analogon zur Matthiessenschen Regel für den elektrischen Widerstand besteht:

$$w_g = [w_g] + \omega . \qquad (3)$$

Die in [ ] gesetzten Größen beziehen sich auf ungestörte Gitter.

Überträgt man diese Befunde auf die Gitterleitung der Metalle, so wird man erwarten müssen, daß w_g mit sinkender Temperatur jedenfalls abfällt, und zwar zu um so kleineren Werten, je ungestörter das Metallgitter ist.

Nach Eucken soll übrigens ω um so kleiner sein, je mehr sich die Atomgewichte des Gitteratoms und des Störers gleichen.

Die genannten Gesetzmäßigkeiten für w_g bzw. λ_g sind natürlich beim Metall durch die Mitwirkung der Elektronenleitung λ_e mehr oder weniger verschleiert. Immerhin wird es vielleicht möglich sein, durch Variation der Versuchsbedingungen — Temperatur und Gitterstörung — zur Einsicht darüber zu gelangen, wie groß das Verhältnis $\lambda_g : \lambda_e = k$ ist und wie es sich mit Temperatur und Gitterstörung ändert.

Demgemäß haben Herr Reddemann und ich Wärmeleitungsmessungen an Mischkristallreihen in tiefer Temperatur (bis -251^0 C) gemacht, in Fortsetzung der früheren an wenig gestörten Metallgittern durchgeführten Messungen von E. Goens und mir. Einen Teil der Versuchsergebnisse möchte ich Ihnen jetzt im Bilde vorführen[1]).

2. Wärmewiderstand als Funktion der Temperatur

Wir sehen am Beispiel des Kupfers in Abb. 1 rechts (nach Messungen mit E. Goens):

Beim ungestörten Metallgitter Abfall von w mit sinkender Temperatur, wahrscheinlich gegen Null.

Bei geringen Gitterstörungen zunächst Abfall, dann wieder rascher Anstieg von w mit sinkendem T. Das Minimum von w liegt bei um so höherer Temperatur, je größer die Gitterstörung ist.

Bei großen Gitterstörungen (Abb. 1 links, neue Messungen; man beachte den viel kleineren Ordinatenmaßstab!) kommt kein Abfall von w mehr zustande. Er wird vollständig überdeckt durch den bereits in hoher Temperatur einsetzenden Anstieg von w mit sinkendem T.

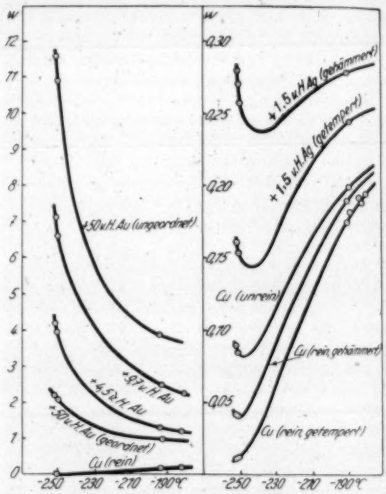


Abb. 1. Wärmewiderstand von Cu und Cu-Legierungen in tiefer Temperatur in [W^{-1} cm Grad]; Gehalt in Atom-Prozent

Wesentlich gleiche Ergebnisse zeigen Versuche von de Haas und Bremmer, die an möglichst reinem Pb, Sn und In den Wärmewiderstand bis ins Supraleitungsgebiet hinein gemessen haben[2]): Minimum von w, entsprechend der sehr geringen Gitterstörung bei sehr niedriger Temperatur liegend, im Falle von Pb und Sn bei etwa 9^0 K, im Falle von In bei etwa 18^0 K. Links vom Minimum sehr beschleunigter Anstieg von w. Das Supraleitendwerden hat eine verhältnismäßig geringe Wirkung.

Wie schon de Haas und Bremmer geschlossen haben, spricht dieser starke Anstieg von w gegen eine additive Beteiligung der Gitterleitung in niedrigsten Temperaturen und bei geringen Gitterstörungen. Denn w_g müßte ja in diesem Falle fast verschwinden, also einen Wärmestrom-Kurzschluß ergeben.

3. Regel der isothermen Geraden

Ein besseres Verständnis des Kurvenverlaufs in Abb. 1 gewinnen wir bei anderer Darstellung der Meßergebnisse. Tragen wir die w verschieden ge-

[1]) Eine ausführliche Mitteilung erscheint in Ann. d. Phys. (5) **20** (1934), 843.

[2]) Vgl. hierzu die Bilder in Comm. Leiden 214d, 220b, c.

störter Metallproben bei konstantem T als Funktion des elektrischen Widerstands ϱ, dividiert durch T auf, so erhalten wir bei nicht zu großen Gitterstörungen isotherme Geraden (I.G.), wie sie in der Arbeit mit Goens[3]) dargestellt sind. Und zwar ändert sich die Neigung der Geraden verhältnismäßig wenig mit der Temperatur.

Wir können die darin sich offenbarende Beziehung so formulieren:

$$\frac{\Delta \varrho}{T \Delta w} = Z \,, \qquad (4)$$

wobei Δ die durch Gitterstörung hervorgebrachte Widerstandserhöhung bezeichnet. Z hat bei -251^0 C für alle untersuchten Metalle etwa den Wert $2{,}2 \cdot 10^{-8}$, ist also nur 10 v. H. kleiner als die von A. Sommerfeld für hohe Temperaturen berechnete Konstante des Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetzes: $[L]_\infty = 2{,}44 \cdot 10^{-8}$.

In höherer Temperatur liegt Z für manche Metalle höher, indessen ist der Abfall von Z mit sinkendem T in keiner Weise vergleichbar dem Abfall von $[L]$ nach W. Meißner u. a.

Man kann das Ergebnis der Gl. (4) auch so ausdrücken: In tiefer Temperatur wirkt eine Gitterstörung, die selbst von T unabhängig ist, auf den elektrischen und thermischen Widerstand ähnlich, wie eine Temperaturerhöhung in hohem Temperaturgebiet, d. h. die durch die Quantisierung veranlaßten Besonderheiten des Tieftemperaturgebiets spielen hier keine ausschlaggebende Rolle.

Gl. (4) können wir leicht so schreiben, daß sie uns den mit sinkender Temperatur erfolgenden w-Anstieg bei gestörtem Gitter übersehen läßt. Setzen wir $\Delta w = w - [w]$, $\Delta \varrho = \zeta$, so wird

$$w = [w] + \frac{\zeta}{Z\,T} \,.$$

Da $[w]$ mit sinkender Temperatur verschwindet, $\zeta/Z\,T$ ansteigt und um so größer ist, je größer die Gitterstörung ist, so ergeben sich die Kurven von Abb. 1 mit dem von ζ abhängigen Minimum qualitativ ohne weiteres. Quantitativ folgt, daß $w \sim T^{-1}$ sein müßte, wenn $[w] \ll \frac{\zeta}{(Z\,T)}$. Die Beobachtungen ergeben z. T. noch steileren Anstieg von w. Wir kommen darauf noch zurück.

Die ungefähre Übereinstimmung von Z mit $[L]_\infty$, also einer rein elektronentheoretischen Größe, läßt vermuten, daß die I.G.-Regel mit $Z_e = [L]_\infty$ eine Erscheinung der Elektronenleitung ist, ebenso also der steile Anstieg von w mit sinkendem T bei gestörten Gittern.

[3]) E. Grüneisen u. E. Goens, Zeitschr. f. Phys. **44** (1927), 615, Abb. 4—7.

Wir haben deshalb jetzt zu prüfen, ob Abweichungen von der I.G.-Regel bestehen, die auf Gitterleitung hindeuten.

4. Abweichungen von der I.G.-Regel

In den folgenden Abbildungen sind die Isothermen für große Gitterstörungen nach unseren neuen Versuchen aufgenommen. Zwar kommen auch hier Fälle vor, wo die Beobachtungspunkte sich in eine Gerade einordnen lassen, wie die Ag–Au-Legierungen bei -190^0 C (Abb. 2). Bei genauerer Prüfung erkennt man jedoch, daß die Punkte auf einer schwach gekrümmten, sehr wenig geöffneten Schleife liegen. Diese tritt viel deutlicher zutage bei -251^0 C

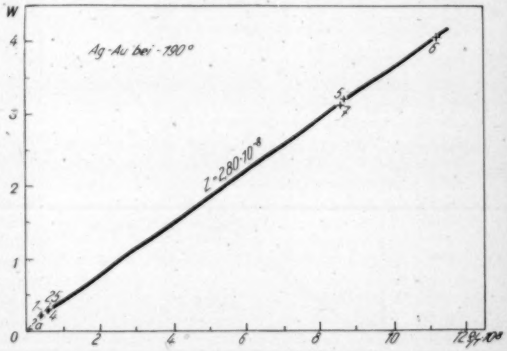


Abb. 2. Isotherme der Ag–Au-Legierungsreihe bei -190^0 C

(Abb. 3). Charakteristisch ist die Umbiegung der „isothermen Geraden"-Stücke an den Enden der Schleife, die für wenig gestörtes Ag und Au gelten

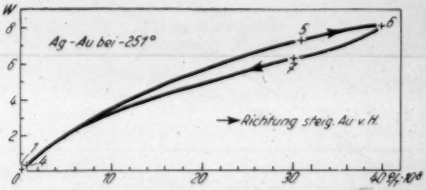


Abb. 3. Isotherme der Ag–Au-Legierungsreihe bei -251^0 C

(Abb. 4), nach der Richtung, die einer Verkleinerung des Wärmewiderstandes entspricht (Abb. 3). Das heißt also, die I.G.-Regel hört merklich auf zu gelten, wenn die Gitterstörung oder ζ einen gewissen Betrag überschreitet. Die übrigen Legierungsreihen Au–Cu, Cu–Pd, Au–Pd zeigen qualitativ das gleiche Bild, nur daß bereits bei -190^0 C die Abweichung von der I.G. deutlich wird (vgl. die Abbildungen in der ausführlichen Mitteilung).

Folgendes ist aus den Bildern abzulesen:

Die Umbiegung der isothermen Geraden erfolgt stets nach unten, d. h. im Sinne verkleinerter Wärmewiderstände. Je tiefer die Temperatur, um so kleiner ist die Gitterstörung oder der ζ-Wert, bei dem die Umbiegung erfolgt, um so weiter sind auch die Isothermenschleifen geöffnet.

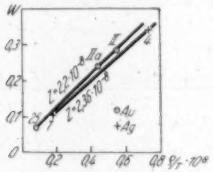


Abb. 4. Anfang der Kurven in Abb. 3 (20mal vergrößert)

Wir wollen jetzt die Beobachtungen noch in anderer Weise ordnen, um die Wirkung verschiedener Zusatzmetalle auf das gleiche Grundmetall zu untersuchen. Vgl. z. B. Abb. 5 und 6.

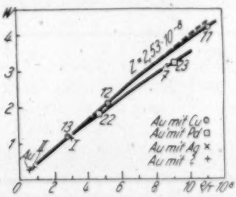


Abb. 5. Isotherme für Au mit Cu, Ag, Pd bei -190^0 C.

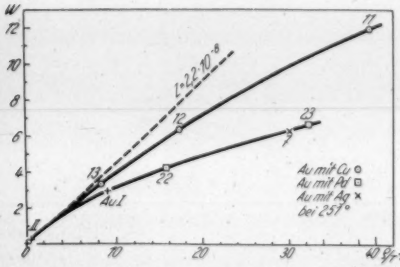


Abb. 6. Isotherme für Au mit Cu, Ag, Pd bei -251^0 C

Während im Gültigkeitsbereich der I.G. der Wärmewiderstand anscheinend nicht davon abhängt, wodurch die Gitterstörung hervorgerufen ist[4]), wenn diese nur das gleiche ζ bewirkt, ist die Unterschreitung der I.G.-Werte bei gleichem ζ im allgemeinen von der Art des zugesetzten Fremdatoms abhängig. Die Abbiegung von der I.G. scheint um so eher und stärker aufzutreten, je mehr die Atomgewichte der beiden Legierungskomponenten übereinstimmen. Doch müssen hier die Beobachtungen noch vermehrt werden. Vgl. auch die ausführliche Mitteilung.

In dieser spezifischen Wirkung der Zusatzatome auf den Verlauf der Isothermen sehen wir eine Folge des Einflusses der Gitterleitung. Nach Norbury hängt die Störung des elektrischen Widerstands durch beigemischte Fremdatome davon ab, wie weit das Fremdatom von dem Grundmetall im periodischen System der Elemente entfernt steht. Für den elektronischen Wärmewiderstand würde man die gleiche spezifische Wirkung der Fremdatome erwarten, d. h. eine einheitliche Isotherme. Differenzierte Isothermen dürften elektronentheoretisch nicht leicht zu deuten sein.

5. Deutung der Ergebnisse

Versuchen wir nunmehr, durch Übertragung der eingangs geschilderten Euckenschen Ergebnisse (Gl. 1—3) über Isolatorengitterleitung auf die Metalle, die Abweichungen von der I.G.-Regel zu verstehen. Diese sind wesentlich von dreierlei Art:

Erstens gibt es im Gültigkeitsbereich der I.G.-Regel bei höheren Temperaturen (auch noch bei -190^0 C) Z-Werte, die größer sind als $[L]_\infty$, z. B. beim Eisen und Wolfram.

Zweitens krümmt sich die I.G. bei größeren Gitterstörungen zur Abszissenachse hin.

Drittens ist der Anstieg des Wärmewiderstands, der durch Gitterstörung bei tiefsten Temperaturen bewirkt wird, größer, als aus der einfachen I.G.-Regel folgen würde.

Außer den Euckenschen Gleichungen nehmen wir noch die I.G.-Regel an, aber nur für den elektronischen Wärmewiderstand, schreiben also

$$\frac{\Delta \varrho}{T \Delta w_e} = Z_e \; (Z_e \text{ praktisch} = [L]_\infty). \qquad (4a)$$

Führen wir dann das Verhältnis der Gitter- zur Elektronenleitung ein,

$$\frac{\lambda_g}{\lambda_e} = \frac{w_e}{w_g} = k \,,$$

so ist nach Gl. (1) der Gesamtwärmewiderstand

$$w = \frac{w_e}{1 + k} \,. \qquad (5)$$

Ist $k \ll 1$, so ist w nahe gleich w_e, die Gitterleitung ist ohne Bedeutung, die I.G.-Regel gilt mit normalem Z_e. Hierher gehören die Fälle, die zur Aufstellung der I.G.-Regel Veranlassung gegeben haben.[5])

[4]) Was allerdings noch genauerer Nachprüfung bedarf.

[5]) Vgl. auch H. Reddemann, Ann. d. Phys. (5) 20 (1934), 502.

Ist k beträchtlich, aber unabhängig von der Größe der Gitterstörung, hat diese also prozentisch den gleichen Einfluß auf Gitter- und Elektronenleitung, so ist

$$k = [k],$$
$$[L] = [L_e](1 + k),$$
$$Z = Z_e(1 + k).$$

Die I.G.-Regel würde also mit einem Z gelten, das im Verhältnis $(1 + k)$ größer ist als Z_e. Im gleichen Verhältnis müßte $[L]$ vergrößert erscheinen.

Diesem Falle ähneln die Verhältnisse beim Eisen und Wolfram in nicht zu tiefer Temperatur, worauf ich hier nicht näher eingehe.

Ist endlich k mit der Größe der Gitterstörung veränderlich, so kann Z nicht mehr konstant sein, die Isothermen müssen sich krümmen. Da nur Krümmung nach unten beobachtet wird, w gegen w_e verzögert anwächst, muß k mit der Störung zunehmen, λ_e gegen λ_g abnehmen, d. h. die Gitterleitung wird durch die gleichen Gitterstörungen weniger herabgedrückt, als die Elektronenleitung[6]).

Ist k beim Reinmetall $\ll 1$ und wächst erst allmählich mit der Störung zu beträchtlichen Werten, so haben wir den häufigen Fall, daß die I.G. mit wachsender Störung in die gekrümmte Isotherme übergeht.

Fragen wir weiter, wie sich k bei gegebenem ζ mit der Temperatur ändert, so hängt die Antwort von der Größe der Störung und von der Temperatur ab. Uns interessiert vor allem das Gebiet, wo w_e mit sinkendem T zunimmt. Da w_g stets abnimmt, muß k hier mit sinkendem T zunehmen. Da es auch mit der Größe der Störung wächst, so wird das Wachstum stärker mit sinkender Temperatur. Je schneller aber k mit der Störung anwächst, um so kleiner ist die Störung, bei der die I.G. umbiegt. So erklärt sich die Beobachtung, daß die Umbiegung bei um so kleinerem ζ erfolgt, je tiefer die Temperatur ist.

Weiter folgt aus der Zunahme von k mit sinkendem T, daß gemäß Gl. (5) w mit sinkender Temperatur verzögert gegen w_e zunehmen sollte. Diese Folgerung stimmt mit dem Verhalten unserer höher konzentrierten Legierungen zwischen -190^0 und -251^0 C, bewährt sich jedoch nicht in dem Gebiet raschen w-Anstiegs bei noch tieferer Temperatur.

Schließlich ist auch die spezifische Wirkung der Zusatzatome auf den Verlauf der Isothermen als Folge der Gitterleitung verständlich, weil, gleiches ζ vorausgesetzt, die Abweichung aus der I.G. um so größer sein muß, je größer λ_g, je mehr also nach Eucken die Atomgewichte der Legierungskomponenten übereinstimmen, und wahrscheinlich auch, je größer die atomare elektrische Widerstandserhöhung des Zusatzatoms ist.

[6]) Eine Ausnahme von dieser Regel scheinen einige Mg-Legierungen zu bilden; Rimpei Kikuchi, Science Rep. Tôk. Imp. Univ. **21** (1932), 585.

Zusammenfassung

Zusammenfassend möchten wir schließen, daß die Befunde bei nicht zu tiefen Temperaturen sich mit den über die Gitterleitung gemachten Annahmen einigermaßen zwanglos erklären lassen. Bei tiefsten Temperaturen aber und geringen Gitterstörungen führen die gemachten Annahmen, insbesondere wahrscheinlich die der ungestörten Additivität von λ_e und λ_g, zu Widersprüchen. Hier scheint die Gitterleitung durch die Elektronenleitung mehr und mehr ausgeschaltet zu werden, wie dies Peierls auch theoretisch gefolgert hat.

So könnte man auch den übermäßig steilen Anstieg von w in tiefster Temperatur vielleicht dadurch erklären, daß w_e in höherer Temperatur durch Parallelschaltung von w_g bis auf w erniedrigt ist. Mit fortschreitender Ausschaltung der Gitterleitung aber steigt w_g rascher an als w_e, k nimmt ab, w nimmt gegenüber w_e beschleunigt zu.

Noch eine Bemerkung: Die Unterschreitung des theoretischen Z-Wertes $2{,}44 \cdot 10^{-8}$ bei -251^0 C läßt die Vermutung zu, daß Z_e in sehr tiefen Temperaturen nicht konstant bleibt, sondern langsam abnimmt. Auch damit könnte der übermäßig steile Anstieg von w bei Annäherung an den Nullpunkt zusammenhängen.

Unsere Messungen fanden z. T. im Kältelaboratorium der P.T.R. statt. Der Notgemeinschaft, dem Ausschuß für Gastarbeiten, besonders aber Herrn Professor W. Meißner sind wir für Unterstützung und Förderung zu großem Dank verpflichtet.

(Eingegangen am 22. September 1934)

Zur Thermodynamik des supraleitenden Zustandes

Von C. J. Gorter und H. Casimir,
Haarlem und Leiden

Da eine elektronentheoretische Behandlung der Supraleitfähigkeit noch auf große Schwierigkeiten zu stoßen scheint, und eine wirklich befriedigende Lösung des Rätsels der Supraleitfähigkeit wohl noch aussteht, dürfte es einstweilen keineswegs nutzlos sein zu versuchen, die Probleme von der phänomenologischen Seite anzufassen, ohne sich genaue elektronentheoretische Vorstellungen zu machen. Man kann hoffen, auf diese Weise Einsicht zu erhalten in die Anforderungen, welche an eine Theorie zu stellen sind, bevor sie als befriedigend gelten kann; und vielleicht auch Hinweise auf die Richtung, in welcher die Lösung der Probleme zu suchen ist.

Die thermodynamische Behandlung des Verschwindens der Supraleitfähigkeit unter dem Ein-

fluß eines äußeren Magnetfeldes war ein Beispiel eines derartigen phänomenologischen Vorgehens. Diese Behandlung hat gezeigt, daß man dieses Verschwinden auf die Bedingung zurückführen kann, daß die Induktion B innerhalb eines Supraleiters null sein soll[1]). Bei zu hohen äußeren Feldstärken nämlich erforderte diese Bedingung derartig starke Ströme an der Oberfläche des Metalls, daß deren Selbstinduktionsenergie größer wäre als die Differenz der freien Energien im supraleitenden und im normalen Zustand, so daß letzterer Zustand der thermodynamisch stabilere wird. Die Theorie braucht also jetzt nicht mehr von der Form der Schwellenwertkurve im $H:T$-Diagramm Rechenschaft zu geben, sie soll aber nunmehr verständlich machen, warum $B = 0$ im supraleitenden Zustand ist, oder allenfalls warum dieser Zustand eine überaus große negative Suszeptibilität hat[2]).

Langevin hat schon 1911[3]) behauptet, daß der supraleitende Zustand eine neue Phase des betreffenden Metalls sein soll. Nachher sind besonders von de Haas[4]) Argumente für diese Auffassung angeführt worden. Die Bedingung $B = 0$ scheint ein neues und scharfes Kriterium für die Unterscheidung dieser Phase zu liefern. Die supraleitende Phase hat, wie die Leidener Untersuchungen[5]) der letzten Jahre gezeigt haben, auch eine andere Wärmeleitfähigkeit und einen anderen Energieinhalt als die normale Phase. Eine vollständige Theorie der Supraleitfähigkeit hat heutzutage also nicht nur zu erklären, daß bei einer bestimmten Temperatur der elektrische Widerstand verschwindet, sondern die Existenz einer Phase, die in manchen Eigenschaften sich von der normalen unterscheidet, verständlich zu machen.

Diese Eigenschaften scheinen (abgesehen von dem Energieinhalt) besonders die Leitungselektronen anzugehen, so daß man geneigt wäre anzunehmen, daß die neue Phase eine reine Elektronenangelegenheit ist. Auch die Invarianz der Kristallstruktur[6]), und besonders die der elastischen Eigenschaften[7]) beim Übergang zum supraleitenden Zustand weisen darauf hin. Eine kurze thermodynamische Betrachtung gibt dieser Auffassung noch eine Stütze.

Bekanntlich[8]) kann man, wenn man die Richtigkeit der Hypothese $B = 0$ zugibt, aus der Schwellenwertkurve im $H:T$-Diagramm die Differenz der Energieinhalte der beiden Phasen als Funktion der Temperatur angeben. Für Tl haben Keesom und Kok die Richtigkeit dieser Methode durch Vergleich mit direkten kalorischen Messungen bestätigen können[9]). In Abb. 1 ist die so berechnete Differenz der Entropien für Hg als Funktion von T aufgetragen[10]). Es sieht danach aus, als ob das Nernstsche Gesetz erfüllt wäre und als ob die Differenz der Entropien bei sehr tiefen Temperaturen proportional zu T verschwände. Die einfachste Erklärung dafür würde sein[11]), daß die Elektronenentropie der supraleitenden Phase bei den sehr tiefen Temperaturen schon gänzlich null wäre, während die der normalen Phase proportional zu T bliebe. Diese letzte müßte dann für Hg: $\Delta S = 3{,}5 \cdot 10^{-4}$ Kal./Mol·Grad sein.

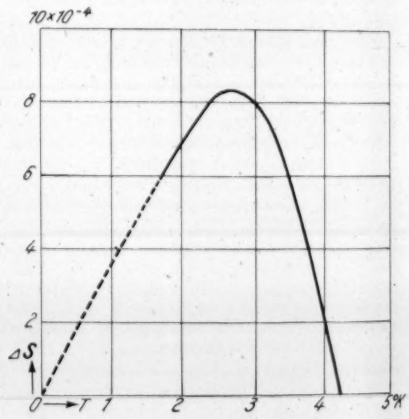


Abb. 1. Entropiedifferenz von normaler und supraleitfähiger Phase

Tatsächlich erwartet man auch nach der modernen Elektronentheorie, daß die spezifische Wärme der Elektronen und also auch die dazugehörige Entropie proportional ist zu T. Man kann mittels der Sommerfeldschen Elektronentheorie die Größe dieser Entropie abschätzen, sie wird:

[1]) C. J. Gorter u. H. Casimir, Physica **1** (1934), 305.

[2]) Allerdings treten im Übergangsgebiet bei manchen Versuchen noch nicht endgültig geklärte Erscheinungen auf, die auf Mischung der zwei Phasen beruhen, und bei denen auch die Bildung supraleitender Ringe eine Rolle spielen dürfte.

[3]) P. Langevin, Rapp. du 1er Conseil Solvay (1911), 311.

[4]) W. J. de Haas, Journ. de Phys. **9** (1928), 265.

[5]) W. J. de Haas u. H. Bremmer, Comm. Leiden 214d; W. H. Keesom u. J. A. Kok, Comm. Leiden 221e, 230c, 230e, 232a.

[6]) H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, Comm. Leiden 174b.

[7]) W. J. de Haas und M. Kinoshita, Comm. Leiden. 187b. Die schwache Abhängigkeit der Sprungtemperatur vom Druck zeigt aber, daß die elastischen Eigenschaften nicht gänzlich invariant bleiben. G. J. Sizoo u. H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden 180b.

[8]) C. J. Gorter, Arch. Teyler **7** (1933), 378; Ders. u. H. Casimir, a. a. O.

[9]) W. H. Keesom u. J. A. Kok, Comm. Leiden 230e, 232a.

[10]) G. J. Sizoo, W. J. de Haas u. H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden 180c.

[11]) Einigermaßen ähnliche Überlegungen sind, unabhängig von uns, von J. A. Kok, Nature **134** (1934), 532, gemacht worden.

$$\Delta S = 3{,}2 \cdot 10^{-5} \left(\frac{A^2\, w}{d}\right)^{1/3},$$

wo w die Anzahl der freien Elektronen pro Atom, A das Atomgewicht und d die Dichte des Metalls angeben. Bei plausiblen Annahmen über w findet man für alle betrachteten Metalle[12]) etwa: $\Delta S (=) 3 \cdot 10^{-4}$ Kal./Mol·Grad. Dieser Wert ist in sehr befriedigender Übereinstimmung mit obigem experimentell ermittelten Wert. Auch für Sn und für Tl (wofür einige direkte kalorische Messungen vorliegen) kann man unter Annahme der Gültigkeit des Nernstschen Gesetzes ΔS abschätzen; man findet dann auch Werte von der nämlichen Größenordnung.

Es liegen also viele Gründe vor, um von einer supraleitfähigen Phase der Elektronen zu reden; trotzdem hat man es aber nicht mit zwei unabhängigen Phasen zu tun, wie etwa bei Kristall und Dampf. Dies sieht man sofort daran, daß sowohl der Energieinhalt als auch die Wärmeleitfähigkeit keinen Sprung beim Übergang aufweisen (in Abwesenheit eines Magnetfeldes). Man kann sogar zeigen, daß die supraleitende Phase oberhalb des Sprungpunktes nicht nur thermodynamisch nicht stabil ist, sondern gar nicht existenzfähig sein kann. Bei $T = T_0$ ist nämlich $\Delta \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right) = 0$ und $\Delta \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2}\right) \neq 0$ (Z ist das thermodynamische Potential). Im Sprungpunkt schneiden die beiden Flächen des thermodynamischen Potentials einander also nicht, sondern sie berühren sich; wäre also die supraleitende Phase oberhalb des Sprungpunktes existenzfähig, so wäre sie auch stabil[13]).

Es ergibt sich noch eine andere instruktive Formulierung der merkwürdigen Beziehung zwischen den beiden Phasen, wenn man bedenkt, daß in der unmittelbaren Nähe von T_0 die beiden Phasen nicht nur dieselbe Energie, sondern auch die gleiche Entropie haben. Dies scheint, besonders wenn man sich des Zusammenhanges zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit erinnert, nur möglich, wenn die beiden Phasen in der Nähe des Sprungpunktes beinahe identisch sind.

Es liegen zwei theoretisch besser bekannte Analogien zu diesem Verhalten vor. Die erste ergibt sich, wenn man mit Kronig[14]) die supraleitende Phase wieder als Zweiphasensystem auffaßt. Die zweite ist die Analogie mit einer ferromagnetischen Substanz am Curiepunkt[15]).

Die zweite Analogie hat vielleicht den tieferen Sinn, obwohl vorläufig schwierig einzusehen ist, welcher Vorgang analog der Aufhebung der Spinentartung beim Ferromagnetikum sein könnte. Übrigens hat Bitter[16]) neulich gezeigt, wie auch das Gleichgewicht zwischen links- und rechtsorientierten Spins, wie es im Ferromagnetikum auftritt, als Phasengleichgewicht zu beschreiben wäre.

Im nachfolgenden[17]) werden wir versuchen, die Kronigsche Auffassung, auf allerdings sehr spekulative Weise, zu erweitern und zu illustrieren. Wir denken uns also die supraleitende Phase als Zweiphasensystem. Bei sehr tiefen Temperaturen mögen alle Elektronen in der „Kristallphase" sein, deren Energie wir vorläufig als unabhängig von der Temperatur ansetzen. Bei höheren Temperaturen befindet sich ein Bruchteil x der Elektronen in der „Gasphase", die man sich dem Sommerfeldschen Elektronengas ähnlich denken könnte. Setzen wir jetzt die totale Energie und Entropie der beiden Teilsysteme möglichst einfach und in Übereinstimmung mit dem Nernstschen Gesetze an:

$$E_k = -\beta(1 - x); \qquad S_k = 0;$$
$$E_g = \tfrac{1}{2}\gamma T^2 x^\alpha; \qquad S_g = \gamma\, T\, x^\alpha;$$

so finden wir aus der Bedingung, daß die totale freie Energie des Systems minimal sein soll, daß x proportional wird zu $T^{-2/\alpha - 1}$. Nimmt man $1 > \alpha > 0$, so bekommt man qualitativ den beobachteten Verlauf des Energieinhaltes. Oberhalb des „Sprungpunktes" $T_0 = (2\beta/\alpha\gamma)^{1/2}$ ist $x = 1$. Nimmt man an, daß für $x < 1$ das Metall supraleitfähig ist, und also $B = 0$ ist, so kann man auch die magnetische Schwellenwertkurve angeben. Für Sn, In und Tl bekommt man nach Einsetzen des Sommerfeldschen Wertes für γ quantitativ gute Übereinstimmung mit $\alpha = 0{,}5$; die Schwellenwertkurve im H: T-Diagramm wird dann eine Parabel $[H = A\,(T_0^2 - T^2)]$ in Übereinstimmung mit der Angabe von Tuyn und Kamerlingh Onnes[18]) [19]). Für Hg und Pb be-

[12]) Die unsichere Zahl w tritt nur in der Potenz $^1/_3$ auf.

[13]) Vgl. auch E. A. Guggenheim, Proc. Amsterdam **37** (1934), 294; W. H. Keesom u. J. A. Kok, Comm. Leiden 232a; M. von Laue, Berl. Ber. **17** (1934).

[14]) R. de L. Kronig, Zeitschr. f. Phys. **78** (1932), 744.

[15]) Vgl. auch W. Gerlach, Metallwirtschaft **10** (1930), 1006. Der Sprung in der spezifischen Wärme ist etwa 10^3mal kleiner als einem Auftreten von Ferromagnetismus entsprechen würde.

[16]) F. Bitter, Proc. Roy. Soc. **145** (1934), 629.

[17]) Wir sind geneigt, der manchmal betonten Analogie mit festem NH_3, SiH_4 und manchen Salzen, wo man sich eine allmähliche Lockerung der Rotationsfreiheit von Komplexen denkt, weniger Bedeutung zuzumessen. Das Temperaturgebiet, über welches diese Auflockerung sich erstreckt, ist verhältnismäßig klein und es scheint fraglich, ob ein wohldefinierter Sprung in der spezifischen Wärme sichergestellt ist. Übrigens können vom theoretischen Gesichtspunkte diese Übergänge noch kaum als befriedigend geklärt gelten. Vgl. K. Clusius u. A. Perlick, Zeitschr. f. physik. Chemie B **23** (1933), 213; B **24** (1934), 313 und die vorangehenden Vorträge der Herren von Laue u. Eucken.

[18]) W. Tuyn u. H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden 174a.

[19]) Die sich für den Fall $\alpha = 0{,}5$ ergebende Relation zwischen den Konstanten der Parabel und dem Sommerfeldschen γ-Wert ist identisch mit einer vor kurzer Zeit von J. A. Kok (Nature **134** (1934), 532) aufgestellten Beziehung.

kommt man bessere Übereinstimmung mit $\alpha = 0{,}65$. Wenn man den approximativen Charakter der Ansätze in Betracht zieht, ist dieser Unterschied nicht beunruhigend.

Inwieweit ein derartiges Bild der Wirklichkeit einigermaßen entspricht, wie eventuell die Struktur des Elektronenkristalls wäre, und warum die Mischung derartiger Kristalle mit dem Elektronengas die uns bekannten Eigenschaften der supraleitenden Phase hat, bleiben offene Fragen. Die von Kronig und Frenkel herrührenden Vorschläge scheinen noch kaum zutreffend zu sein. Vielleicht wäre die Lösung auch in ganz anderer Richtung zu suchen. Daß es die Elektronenentropie ist, die im Supraleiter schneller verschwindet als im normalem Metall unterhalb des Sprungpunktes, scheint aber jedenfalls nach obigen Ausführungen sehr plausibel.

Herrn Prof. Dr. A. D. Fokker möchten wir für freundliche Diskussionen danken.

Diskussion

W. Meißner-München: Es erscheint mir wichtig, ob der Vortragende auf Grund der Idee, daß aus dem Elektronengas am Sprungpunkt Elektronenkristalle ausfallen, irgendwie ableiten kann, warum die Induktion im Supraleiter stets Null ist, oder wenigstens, warum sich die Permeabilität beim Eintritt der Supraleitung stark ändert. Wenn man überhaupt sich eine Vorstellung davon macht, was mit den Elektronen bei Eintritt der Supraleitfähigkeit wird, müßte man doch besonders auch die Permeabilitätsänderung mit erklären können.

C. J. Gorter-Haarlem: Ohne Zusatzannahmen über die Natur „der Elektronenkristalle" zu machen, kann man nur über die thermischen, nicht aber über die elektrischen und magnetischen Eigenschaften des Metalls etwas aussagen. Um die Tatsache zu erklären, daß schon sehr wenige Elektronenkristalle genügen, um dem ganzen Metall die Eigenschaften eines Supraleiters zu geben, müßte man wohl mit Kronig annehmen, daß die Kristalle sehr lange Ketten bilden können. Derartig große Elektronengebilde dürften, wie auch Frenkel hervorhebt, zu einer sehr großen negativen Suszeptibilität führen. Eine wirklich befriedigende Deutung der Tatsache, daß im Supraleiter $E = 0$ und $B = 0$ ist, muß aber einer definitiven quantentheoretischen Behandlung des Problems vorbehalten bleiben.

(Eingegangen am 22. September 1934)

Zur Elektronentheorie der Supraleitung

Von R. Schachenmeier, Berlin

Inhalt: Die Unverschiebbarkeit der Strombahnen im Supraleiter wird aus der wellenmechanischen Theorie hergeleitet. — Zusammenfassung.

Die Strombahnen im Zustand der Supraleitung sind nicht verschiebbar, wie Kamerlingh Onnes feststellte, indem er in einer supraleitenden Bleikugel Kreisströme erzeugte und diese durch Anwendung eines äußeren Magnetfeldes nicht relativ zur Bleikugel verschieben konnte. Diese Erscheinung weicht grundsätzlich ab von dem Verhalten gewöhnlicher Leitungsströme und ist offenbar mit dem Wesen der Supraleitung eng verknüpft. Ich möchte heute mit einer einfachen Überlegung andeuten, welche Möglichkeit besteht, die Unverschiebbarkeit der Strombahnen elektronentheoretisch zu verstehen.

Der Theorie der Supraleitung, welche ich vor kurzem entworfen habe[1]), liegt folgende modellmäßige Vorstellung zugrunde:

Die Atome des Metalles sind in einem kubischen Gitter angeordnet. Außerhalb der äußersten abgeschlossenen Schale besitzt das Atom 2 Außenelektronen[2]). Wie gehen von einer Näherung nullter Ordnung des Problems aus, bei welcher im Gitterverband nicht gleichzeitig 2 Elektronen in der Nähe des Atomrestes sich befinden. Wenn das eine sich in der Umgebung des Atomrestes aufhält (und also als Serienelektron des ionisierten Atoms aufgefaßt werden kann), ist das andere über das ganze Metall verbreitet, so wie man sich in der Theorie der Metalle (z. B. bei den Alkalien) die Leitungselektronen vorstellt. Wir werden diese Elektronen ebenfalls als Leitungselektronen bezeichnen. Infolge der Wellennatur des Elektrons ändert sich selbstverständlich dauernd das in nullter Näherung zugrunde gelegte Bild von der Anordnung und Verteilung der Elektronen („Zerfließen" der Wellenpakete, Austauschprozesse). Diese Veränderungen werden durch die Theorie richtig erfaßt und beschrieben und brauchen in diesem Zusammenhang nicht näher erörtert zu werden.

Die Wellenfunktionen der Leitungselektronen im Metall genügen der Wellengleichung[3])

$$\Delta\psi' - \frac{8\pi^2 m}{h^2}(U(x) - E')\psi' = 0 \qquad (1)$$

[1]) Zeitschr. f. Phys. **74** (1932), 503, im folgenden zitiert als I; **89** (1934), 183, im folgenden zitiert als II; **90** (1934), 680, im folgenden zitiert als III.

[2]) Dies ist z. B. der Fall bei Pb, Sn, Hg. Es gibt auch Supraleiter, welche mehr als 2 Außenelektronen besitzen. Auf diese ist die Theorie mit geringen Modifikationen ebenfalls anwendbar. Atome mit nur einem Außenelektron wie die Alkalien sind der Theorie nicht ohne weiteres zugänglich. Sie werden, soweit bis jetzt bekannt, auch nicht supraleitend oder haben jedenfalls eine sehr tiefe Sprungpunktstemperatur.

[3]) Die Bezeichnungen sind die gleichen wie in II.

und sind auf der Oberfläche des quaderförmigen Grundgebietes den Zyklizitätsbedingungen unterworfen. Ihre Eigenwerte gehören einem Streckenspektrum an, welches in einzelne Banden zerfällt. Das Spektrum weist in der Umgebung der „kritischen Punkte“[4]) Anomalien auf (Entartung). Für die Supraleitung kommen nur die Elektronen in diesem entarteten Teil des Spektrums in Betracht. Dieselben besitzen bei tiefen Temperaturen eine gewisse Stabilität gegenüber den Stößen der elastischen Wellen (Wärmebewegung des Gitters) und unterliegen daher nicht den elementaren Streuprozessen, welche nach der Theorie der gewöhnlichen Stromleitung den Ohmschen Widerstand hervorrufen[5]). Der gewöhnliche Strom wird durch die Elektronen im nicht entarteten Teil des Spektrums getragen, welche von Energieniveau zu Energieniveau fallen oder steigen. Ihre Anzahl überwiegt im allgemeinen die Anzahl der entarteten (Supraleitungs-) Elektronen erheblich, was in Übereinstimmung mit gewissen Versuchsergebnissen zu stehen scheint.

Wird, wie in den Versuchen von Kamerlingh Onnes, ein äußeres Magnetfeld erregt[6]), so tritt an Stelle der zeitfreien Wellengleichung (1) die zeitabhängige[7])

$$\left.\begin{aligned} \Delta u + \frac{4\pi i}{h}\left\{\frac{e}{c}\,(\mathfrak{A}\ \mathrm{grad}\ u) - m\,\frac{\partial u}{\partial t}\right\} \\ - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\,U\cdot u = 0\,, \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

welche das dem Magnetfeld zugehörige Vektorpotential $\mathfrak{A}$ enthält[8]).

Wir nehmen das Magnetfeld $\mathfrak{H}$ homogen und parallel der z-Achse gerichtet an:

$$\mathfrak{H}_x = \mathfrak{H}_y = 0\,, \qquad \mathfrak{H}_z = H\,. \qquad (3)$$

Dann ist das Vektorpotential

$$\mathfrak{A}_x = -\tfrac{1}{2}\,y\,H\,, \qquad \mathfrak{A}_y = \tfrac{1}{2}\,x\,H\,, \qquad \mathfrak{A}_z = 0\,. \qquad (4)$$

Zur angenäherten Lösung dieser Wellengleichung führt die Überlegung, daß bereits ohne Magnetfeld wesentliche Unterschiede bestehen hinsichtlich der Stetigkeitseigenschaften der Eigenfunktionen von (1), je nachdem dieselben zu Eigenwerten im entarteten oder nicht entarteten Teil des Spektrums gehören.

Zu einer Eigenfunktion der letzteren Art gibt es (ohne äußere Störung) benachbarte mit verschiedener Richtung des Impulsvektors und gleichem Eigenwert, nicht aber zu solchen der ersten Art. Dies läßt vermuten, daß ein schwaches Magnetfeld an einer nicht entarteten Eigenfunktion wesentliche, dagegen an einer entarteten Eigenfunktion keine Veränderungen hervorrufen wird.

Wir suchen deshalb eine Lösung von (2) in der Umgebung der entarteten Eigenfunktionen von (1), indem wir setzen[8]):

$$u = \psi_\alpha'\, e^{\frac{2\pi i}{h} F_\alpha' \cdot t} \quad ; \quad \psi_\alpha' = B_\alpha\,\psi_\mathfrak{k} + B_\alpha'\,\psi_{\mathfrak{k}'} + q_\alpha\,. \qquad (5)$$

$$\psi_\mathfrak{k} = \frac{1}{\sqrt{K^3}}\, e^{2\pi i(\mathfrak{k},\tau)} \quad ; \quad \psi_{\mathfrak{k}'} = \frac{1}{\sqrt{K^3}}\, e^{2\pi i(\mathfrak{k}',\tau)} \qquad (5')$$

Der Eigenwert F_α' liegt im entarteten Teil des Spektrums. Die Impulse $\mathfrak{k}$, $\mathfrak{k}'$ genügen den Braggschen Bedingungen[9])

$$\mathfrak{k} - \mathfrak{k}' + \mathfrak{n}\,\frac{1}{a} = 0 \qquad (6)$$

und mögen zur Vereinfachung der Rechnung in der x—y-Ebene liegen, also

$$\mathfrak{k}_z = \mathfrak{k}_z' = 0\,. \qquad (7)$$

Wenn der Ansatz (5) brauchbar sein soll, muß sich q_α als eine kleine Korrektionsgröße erweisen und überdies bei schwachem Magnetfeld

$$(\mathfrak{A}\ \mathrm{grad}\ q_\alpha) = 0 \qquad (8)$$

sein. Wir machen zunächst bereits von diesen Eigenschaften Gebrauch und zeigen nachträglich, daß sie tatsächlich erfüllt sind. Dann wird aus (2)

$$\left.\begin{aligned} \Delta\psi_\alpha' - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\,(U - F_\alpha')\,\psi_\alpha' \\ = \frac{8\pi^2 m}{h^2}\,H\,\{M_z B_\alpha\,\psi_\mathfrak{k} + M_z' B_\alpha'\,\psi_{\mathfrak{k}'}\}\,, \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

wobei

$$M_z = \frac{h\,e}{2\,c}\,(x\,\mathfrak{k}_y - y\,\mathfrak{k}_x)\,, \quad M_z' = \frac{h\,e}{2\,c}\,(x\,\mathfrak{k}_y' - y\,\mathfrak{k}_x')\,. \qquad (9')$$

Da die Wellen $\psi_\mathfrak{k}$, $\psi_{\mathfrak{k}'}$ die Wellengleichung mit konstanter potentieller Energie erfüllen[10]) und $U(x\,y\,z)$ zerlegt werden kann in einen konstanten Anteil P und einen variablen Anteil $V(x\,y\,z)$,

$$U(x\,y\,z) = P + V(x\,y\,z) = P + \sum_{(\mathfrak{g})} v_\mathfrak{g}\, e^{\frac{2\pi i}{a}(\mathfrak{g}\,\tau)}\,, \qquad (10)$$

[4]) Bei welchen bekanntlich die Braggschen Bedingungen erfüllt sind.

[5]) Vgl. II, § 1. Nach den Methoden dieser Arbeit folgt auch, daß sie unter der Wirkung eines Magnetfeldes keine Quantensprünge ausführen.

[6]) Wir befassen uns nur mit Experimenten, welche so angelegt sind, daß ein Magnetfeld in dem Leiter vorhanden ist.

[7]) A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband, Kap. 1, § 9.

[8]) Bedeutung der Buchstaben wie in II; c = Lichtgeschwindigkeit.

[9]) Bezüglich der Bedeutung von $\mathfrak{n}$, a vgl. II, S. 185.

[10]) Vgl. II, § 1. Die Bedeutung des Parameters s ist ebenfalls aus II, § 1, insbesondere Gl. (1,04) zu entnehmen, ebenso η aus (1,07).

so folgt aus (9) und (5)

$$\left.\begin{aligned} &A q_\alpha - \frac{8\pi^2 m}{h^2}(P-F)\,q_\alpha \\ &= B_\alpha \psi_\mathfrak{k}\left\{\frac{8\pi^2 m}{h^2}(\eta + V + M_z\cdot H) - 2\pi^2\varepsilon\right\} \\ &+ B_{\alpha'}\psi_{\mathfrak{k}'}\left\{\frac{2\pi^2 m}{h^2}(\eta + V + M_z'\cdot H) + 2\pi^2\varepsilon\right\} = J, \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Dabei ist

$$F = \frac{F_\mathfrak{k} + F_{\mathfrak{k}'}}{2}, \quad (12)$$

$F_\mathfrak{k}, F_{\mathfrak{k}'}$ sind die zu $\psi_\mathfrak{k}, \psi_{\mathfrak{k}'}$ gehörigen Eigenwerte[10]). Damit diese inhomogene Gleichung eine Lösung habe, muß

$$\int J\,\bar{\psi}_\mathfrak{k}\,d\tau = \int J\,\bar{\psi}_{\mathfrak{k}'}\,d\tau = 0. \quad (13)$$

Ist diese Bedingung erfüllt, so kann q_α nach bekannten Methoden berechnet werden, z. B. durch Reihenentwicklung[11]) nach den Eigenfunktionen der homogenen Gleichung

$$q_\alpha = \Sigma A_\mathfrak{l}\,\psi_\mathfrak{l} = (\mathfrak{l} \neq \mathfrak{k}, \mathfrak{k}'), \quad (14)$$

wobei

$$A_\mathfrak{l} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2}\frac{\int J\,\bar{\psi}_\mathfrak{l}\,d\tau}{F - F_\mathfrak{l}}. \quad (15)$$

In den Integralen der Koeffizienten $A_\mathfrak{l}$ treten wegen (5′) und (10) Exponentialfunktionen auf, deren Exponenten stets $\neq 0$ sind. Daher sind alle $A_\mathfrak{l}$ sehr klein. Damit ist q_α klein und auch (8) erfüllt, wenn H klein ist. Die obigen Annahmen bezüglich q_α erscheinen also nachträglich gerechtfertigt.

Wir erhalten so das Ergebnis, daß die entarteten Eigenfunktionen in der Nähe des kritischen Punktes bei Anlegen eines transversalen Magnetfeldes ihren Impuls und überhaupt ihre Gestalt in erster Näherung nicht ändern.

Die Bedingungen (13) werden in der üblichen Weise erfüllt, indem das Amplitudenverhältnis $B_\alpha/B_{\alpha'}$ sowie die Eigenwertstörung aus ihnen bestimmt werden[12]). Die Eigenwerte sind, wenn Glieder mit H^2 und εH vernachlässigt werden,

$$\left.\begin{aligned} &\left.\begin{matrix} F_\alpha' \\ F_\beta' \end{matrix}\right\} = \frac{F_\mathfrak{k} + F_{\mathfrak{k}'}}{2} \\ &+ H\int (M_z + M_z')\,d\tau \pm \sqrt{V_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} + \frac{h^4\varepsilon^2}{16\,m^2}}, \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

$$V_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} = \int U\,\psi_\mathfrak{k}\cdot\bar{\psi}_{\mathfrak{k}'}\,d\tau, \quad (17)$$

also ist die durch das Magnetfeld verursachte Eigenwertstörung

$$\delta F_\alpha' = H\cdot\int (M_z + M_z')\,d\tau. \quad (18)$$

Das darin enthaltene Integral ist noch unbestimmt, da dem Vektorpotential (4) ein wirbelfreier Vektor hinzugefügt werden kann, welcher aus den Bedingungen (13) nicht herausfällt. Diese Unbestimmtheit kann erst behoben werden, wenn das eigentlich vorliegende Zwei- (oder $2N$-) -Elektronensystem behandelt wird. Dann ist erst die Stromstärke des Supraleitungsstromes bekannt[13]) und damit auch die vom Magnetfeld auf denselben ausgeübte Kraft, welche sich ihrerseits aus der Eigenwertstörung (18) berechnet.

Unabhängig von dieser Frage, welche wir noch offen lassen, kann aus obigem Resultat geschlossen werden, daß der Supraleitungsstrom seine Richtung, welche er einmal im Gitter angenommen hat, nicht ändert, solange er überhaupt fließt. Denn die Stromrichtung fällt z. B. im Falle $\mathfrak{k} = -\mathfrak{k}'$ zusammen mit der Impulsrichtung[14]), und auch wenn $\mathfrak{k} \neq -\mathfrak{k}'$, wird die Stromrichtung durch die Impulse festgelegt[15]).

Zusammenfassung

Von den beiden Außenelektronen des Atoms befindet sich das eine in der Umgebung des Atomrestes, das andere ist über das ganze Metall verbreitet und wird als Leitungselektron bezeichnet. Die Leitungselektronen im entarteten Teil des Energiespektrums sind allein für die Supraleitung verantwortlich. Ihnen entsprechen Wellenfunktionen, an welchen ein schwaches Magnetfeld in erster Näherung keine Änderung hervorbringt. Daraus folgt, daß diese „Supraleitungselektronen" unter der Wirkung des Magnetfeldes ihren Impuls nicht ändern. Da die Stromrichtung durch die Impulsrichtung festgelegt ist, ändert auch der Supraleitungsstrom seine Richtung nicht.

Der Stromtransport selbst geht auf dem Wege des Austauschprozesses vor sich.

Diskussion

A. R. Sommerfeld: Ich habe die prinzipielle Unterscheidung zwischen Serienelektron und Leitungselektron in der Schachenmeierschen Theorie als große Schwierigkeit empfunden. Bei den Alkalien, wo ganz gewiß das Valenzelektron als Leitungselektron auftritt, ist die Theorie nicht anwendbar. Wenn also bei diesen doch noch einmal

---

[11]) Vgl. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80** (1926), 437; ferner Brillouin, Quantenstatistik („Struktur der Materie" XIII), S. 289ff.

[12]) Vgl. z. B. das Verfahren bei Brillouin, a. a. O., S. 285.

[13]) Vgl. I, § 8.

[14]) Abgesehen vom Richtungssinn, zu dessen Festlegung noch die Spin-Variablen herangezogen werden müssen; vgl. III, S. 690.

[15]) Das Serienelektron liefert keinen Beitrag zum makroskopischen Strom, wie ich in I, § 8 nachgewiesen habe; es ist für die Frage der Verschiebbarkeit ohne Interesse.

Supraleitfähigkeit nachgewiesen würde, so wäre das für die Theorie schlimm. Daß der so prinzipielle Austauscheffekt der Supraleitung zugrunde liegen soll, wäre gewiß sympathisch, wenn damit alles ohne neue Annahmen erklärt werden könnte. Ich möchte bei der Gelegenheit auf eine Note meines Assistenten Dr. Maue hinweisen, die mit der Theorie der Supraleitung in einem gewissen Zusammenhang steht; sie wird in einer der nächsten Nummern der „Naturwissenschaft" erscheinen.

Schachenmeier: Die Unterscheidung zwischen Serienelektron und Leitungselektron ist nicht prinzipieller Natur. Sie ist nur in nullter Näherung vorhanden und fällt in erster und höheren Näherungen weg.

Die Alkalien haben sich bei den bisher erreichten Temperaturen nicht als Supraleiter erwiesen. Ob sie bei noch tieferen Temperaturen vielleicht doch supraleitend werden, ist eine Frage, über welche man von der Theorie keine Aussage erwarten kann. Es bleibt abzuwarten, bis das noch unbekannte Temperaturgebiet experimentell untersucht ist. Dann erst kann man sich ein Urteil darüber bilden, ob die Tragkraft der Theorie ausreicht, um den etwa aufgefundenen neuen Tatsachen gerecht zu werden (gegebenenfalls lediglich nach einer geringen Abänderung ihrer rein modellmäßigen Voraussetzungen, welche keinen wesentlichen Bestandteil ihres Wirklichkeitsgehaltes ausmachen). Es ist aber nicht möglich, jetzt schon die Anwendbarkeit der Theorie auf noch nicht entdeckte Tatsachen zu verneinen.

Die Anwendung des Austauscheffektes auf das Problem der Supraleitung ist ohne neue Annahmen durchgeführt.

(Eingegangen am 27. September 1934)

Die Eigenschaften des kondensierten schweren Wasserstoffs[1])

Von K. Clusius und E. Bartholomé, Göttingen

Inhalt: Die Schmelztemperatur, Schmelzwärme und spezifische Wärme des festen und flüssigen D_2, sowie das Molvolumen und der Tripelpunktsdruck des schweren Wasserstoffs werden gemessen. Die genannten Größen werden mit denen des leichten Wasserstoffs verglichen.

Die Reindarstellung des schweren Wasserstoffisotops hat zum erstenmal die Möglichkeit gegeben, die thermischen und kalorischen Eigenschaften zweier Isotopen miteinander experimentell zu vergleichen. Als besonders glücklicher Umstand kann es dabei angesehen werden, daß es sich um Elemente mit sehr großer Massenverschiedenheit handelt. Infolgedessen muß ein etwa vorhandener Einfluß der Nullpunktsenergie, deren Größe ja direkt mit der Masse in Zusammenhang steht, an den Ergebnissen besonders deutlich hervortreten.

Wir haben etwa 6 Liter schweres Wasserstoffgas von einer Reinheit von 99,5% D_2 (Rest HD) hergestellt[2]) und daran die spezifische Wärme des Kondensats, seine Schmelzwärme und die Dichte der Flüssigkeit untersucht.

Die erreichte Reinheit des Gases ist zur Untersuchung der genannten Eigenschaften vollständig genügend; sie gestattet aber noch nicht, ganz zuverlässige Dampfdruckdaten zu gewinnen. Der schwere Wasserstoff wurde auf elektrolytischem Wege hergestellt, wobei man sich der völligen Reinheit zuletzt nur asymptotisch nähert. Ganz reiner schwerer Wasserstoff dürfte in größeren Mengen am besten durch fraktionierte Destillation eines geeigneten Isotopengemisches zugänglich sein.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Ergebnisse unserer Messungen den Daten des gewöhnlichen Wasserstoffs gegenübergestellt:

	H_2	D_2
Schmelztemperatur T_e	13,95° abs.	18,5$_9$° abs.
Schmelzwärme	28,0 cal	47,0 cal
Tripelpunktsdruck ...	58,3 mm Hg	127 mm Hg (vorläufig)
Molvolumen am jeweiligen Tripelpunkt	26,15 cm³	23,1$_8$ cm³
Charakterist. Temperatur Θ für C_p fest (Debye)	91°	89°

Die Schmelztemperatur wurde aus Dampfdruckmessungen von Lewis und Hanson[3]) zu 18,6$_6$° abs., von Urey und seinen Mitarbeitern[4]) zu 18,58° abs. ermittelt; diese Werte passen gut zu unserem Ergebnis. Die Übereinstimmung der von denselben Forschern beobachteten Dampfdrucke untereinander ist dagegen noch so unbefriedigend, daß auf ihre nähere Diskussion hier verzichtet sei.

Die Abb. 1 zeigt die Einzelheiten unserer Beobachtungen für den Verlauf der spezifischen Wärme des kondensierten schweren Wasserstoffs beim Sättigungsdruck. Im festen Zustand fallen diese Werte mit denen für die spezifische Wärme bei konstantem Druck C_p praktisch zusammen. Die gestrichelte Kurve bezieht sich auf den gewöhnlichen Wasserstoff. Dessen spezifische Wärme stimmt im festen Zustand bis 10° abs. fast genau mit der des schweren Wasserstoffs überein, wie auch schon die fast gleichen Θ-Werte der Tabelle verraten.

[1]) Vgl. auch K. Clusius u. E. Bartholomé, Göttinger Nachrichten **1** (1934), 29.

[2]) Für die freundliche Vermittlung von angereichertem Wasser sind wir Herrn Direktor Dr. Suchy in Bitterfeld zu großem Dank verpflichtet.

[3]) G. N. Lewis u. W. T. Hanson jr., Journ. Am. Chem. Soc. **56** (1934), 1687.

[4]) R. B. Scott, F. G. Brickwedde, H. C. Urey u. M. H. Wahl, Journ. Chem. Phys. **2** (1934), 454.

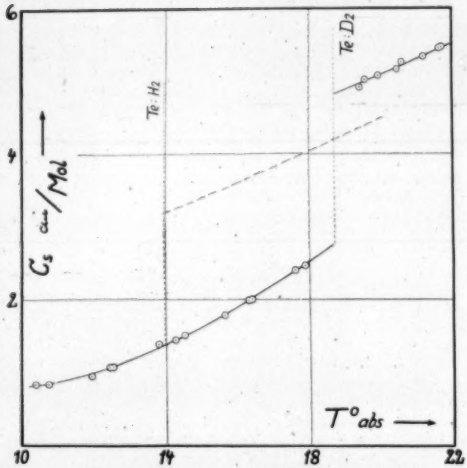


Abb. 1. Die Meßpunkte mit der ausgezogenen Kurve geben die spezifische Wärme des festen bzw. flüssigen D_2 wieder. Die gestrichelte Kurve entspricht der spezifischen Wärme des flüssigen H_2

Dieses Ergebnis ist auf den ersten Blick ziemlich merkwürdig. Man muß sich ja erinnern, daß die Kräfte zwischen den Wasserstoffmolekülen vornehmlich durch den Bau der Elektronenhüllen bedingt werden. Diese sind nun bei den verschiedenen Isotopen identisch. Infolgedessen sollte der Potentialverlauf zwischen zwei D_2-Molekülen nicht von dem zwischen zwei H_2-Molekülen verschieden sein. Dann müßten sich aber die Gittereigenfrequenzen von D_2 zu H_2, bzw. die entsprechenden Θ-Werte umgekehrt wie die Wurzeln aus den Massen, d. h. etwa wie 1 : 1,41 verhalten. Das ist nicht der Fall.

Es liegt kein zwingender Grund vor, einen Ausweg aus dieser Schwierigkeit durch die ad hoc gemachte Annahme zu suchen, daß etwa der Potentialverlauf in beiden Fällen ein wesentlich verschiedener wäre. Es genügt zur qualitativen Deutung unseres Befundes vollständig, die Verschiedenheit der Nullpunktsenergie und die Anharmonizität der Gitterschwingungen[5]) zu berücksichtigen.

Abb. 2 gibt schematisch den Potentialverlauf für die Schwerpunktsbewegung der H_2- bzw. D_2-Moleküle im festen Wasserstoff wieder. Der H_2-Schwerpunkt durchläuft bei seiner Nullpunktsschwingung die Kurve zwischen A und B, während die entsprechende Bewegung beim D_2 wegen seiner kleineren Nullpunktsenergie zwischen A' und B' stattfindet. Infolge dieser Anordnung erreicht der H_2-Schwerpunkt Teile der Kurve bei B, die schon stark umbiegen; in jedem Falle wird seine Bewegung aus diesem Grunde stärker anharmonisch sein als die des schweren Wasserstoffs.

Damit ist aber die Möglichkeit gegeben, zunächst unsere Ergebnisse für die Θ-Werte zu verstehen. Die stärker anharmonische Bewegung des leichten Wasserstoffs verringert die Eigenfrequenz eben gerade so sehr, daß für D_2 und H_2 fast dieselben Werte resultieren.

Es dürfte übrigens Zufall sein, daß die Anharmonizität bei der Betrachtung der C_p-Werte gerade den Masseneinfluß kompensiert. Es wäre richtiger, die voranstehenden Betrachtungen auf C_v anzuwenden. Dies ist leider nicht möglich, da ausreichende Unterlagen in Gestalt von Ausdehnungskoeffizienten und Kompressibilitätsmessungen zur Umrechnung von C_p auf C_v für die beiden Gase noch fehlen. Man wird aber erwarten können, daß eben wegen der größeren Anharmonizität beim leichten Wasserstoff auch die größere Korrektur anzubringen ist. Dann fallen die auf C_v bezogenen Θ-Werte für die Festkörper von vornherein schon so auseinander, daß dem leichten Wasserstoff ein wesentlich höherer Θ-Wert zukommt als dem schweren.

Die geschilderte Form der Nullpunktsschwingung bringt es mit sich, daß im Mittel das H_2-Molekül einen größeren Abstand vom Koordinatenanfangspunkt hat als das D_2-Molekül. Der Schwingungsmittelpunkt rückt dementsprechend zu größeren Abständen hin. Diese Überlegung gilt zunächst nur für den Festkörper. Doch läßt sich der geschilderte

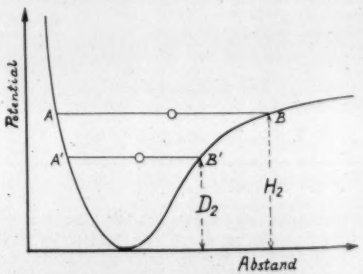


Abb. 2. Einfluß von Nullpunktsenergie und Anharmonizität auf die Schwerpunktsbewegung im Gitter des leichten und schweren Wasserstoffs

Einfluß der Nullpunktsenergie auch noch in der Schmelze nachweisen. Wie in der Tabelle angegeben ist, haben die beiden Isotopen in der Tat nicht dasselbe Molvolumen, sondern das des D_2 bleibt bei annähernd korrespondierenden Temperaturen (den

[5]) Auf die Notwendigkeit dieser zweiten Annahme machte uns Herr Prof. Eucken freundlicherweise aufmerksam.

Tripelpunkten) hinter dem des H_2 um 11,5% zurück. Dieser Unterschied verschwindet auch bei der Extrapolation auf den abs. Nullpunkt nicht.

Mit der Größe und der Verschiedenheit der Nullpunktsenergien hängt auch das Defizit des Festkörpers gegen den Dulong-Petitschen Wert und die Verschiedenheit der Schmelzwärmen zusammen. Es ist einleuchtend, daß dem Gitter des D_2 ein größerer Energiebetrag bis zum Eintritt des Schmelzens zugeführt werden muß als dem leichten Wasserstoff. In erster Näherung wird der entsprechende Energieunterschied der Differenz der Nullpunktsenergien äquivalent sein.

Von besonderem Interesse dürfte die Reinherstellung und Untersuchung des Mischmoleküls HD sein. Der Einfluß der Nullpunktsenergie muß hier etwas kleiner als beim H_2 und erheblich größer als beim D_2 sein. Eine chemische Methode zur Darstellung reinen HD-Gases existiert nicht und ist auch theoretisch wegen der Existenz des Gleichgewichtes

$$2\,HD \rightleftharpoons H_2 + D_2,$$

das bei der Entstehung des molekularen Wasserstoffs aus wasserstoffhaltigen Verbindungen stets eine Rolle spielt, nicht denkbar. Dagegen dürfte es gelingen, durch fraktionierte Destillation zum Ziele zu gelangen, wenn man alle Umstände, die die Einstellung des fraglichen Gleichgewichtes fördern, sorgfältig ausschließt.

Zusammenfassung

Thermische und kalorische Größen des kondensierten schweren Wasserstoffs werden gemessen. Die Unterschiede, die dabei gegen leichten Wasserstoff erkennbar werden, lassen sich durch die verschiedene Nullpunktsenergie der beiden Gase und die Anharmonizität der Gitterschwingungen qualitativ vollständig deuten.

(Eingegangen am 12. Oktober 1934)

Lichtreflexion von Silberspiegeln beim Übergang aus dem amorphen in den kristallinen Zustand bei tiefen Temperaturen

Von R. Suhrmann und G. Barth, Breslau

Inhalt: Einleitung. — 1. Widerstandsmessungen. 2. Messung des Reflexionsvermögens. — Zusammenfassung. — Diskussion

Einleitung

In letzter Zeit haben Kramer und Zahn[1] [2] festgestellt, daß eine Reihe von Metallen durch Kathodenzerstäubung oder Verdampfen und Kondensieren bei relativ niedrigen Temperaturen als amorphe Schichten erhalten werden können, die bei Erhöhung der Temperatur über die „Umwandlungstemperatur" in die kristalline Form übergehen. Bei diesem Übergang nimmt der Widerstand beträchtlich ab.

Wir haben nun versucht, die Umwandlung der amorphen in die kristalline Form optisch durch Ermittlung des Reflexionsvermögens zu verfolgen, bei dem die Metallelektronen ebenso wie bei der elektrischen Leitfähigkeit eine ausschlaggebende Rolle spielen.

1. Widerstandsmessungen

Die Versuche wurden vorläufig an Silberspiegeln ausgeführt, die wir durch Verdampfen im Hochvakuum und Kondensieren auf einer ebenen und polierten Quarzplatte erhielten. Die letztere konnte mit Hilfe von flüssigem Wasserstoff oder flüssiger Luft auf 20° bzw. 83° abs. abgekühlt werden. Der elektrische Widerstand des Spiegels wurde mittels einer Brückenmethode bestimmt und das Lichtreflexionsvermögen bei einem Einfallswinkel von 72° mit doppelt spektral zerlegtem, linear polarisiertem Licht von $\lambda = 578$ mμ bis $\lambda = 254$ mμ ermittelt. Die Spiegel befanden sich während des ganzen Versuches im Hochvakuum und wiesen nach der Versuchsbeendigung keinerlei Unebenheiten oder sonstige Fehler auf.

Das Ergebnis der Widerstandsmessungen zeigt Abb. 1. Der bei 20° abs. aufgedampfte Spiegel von etwa 20 mμ Dicke besaß bei dieser Temperatur einen Widerstand von 5,05 Ω (Punkt A), der mit zunehmender Temperatur nahezu linear abnahm und nach 30 Min. bei 83° abs. 4,3 Ω betrug (Punkt B). Die Temperatur blieb nun etwa $3^1/_2$ Std. konstant, und der Widerstand änderte sich während dieser Zeit nur wenig (C). Bei Erniedrigung der Temperatur auf 20° abs. nahm er reversibel bis 4,0 Ω ab (C'). Durch die Erwärmung des bei 20° abs. aufgedampften, z. T. amorphen Spiegels von 20° auf 83° abs. hatte also die Zahl der Metallelektronen zugenommen, wie aus der Leitfähigkeitserhöhung hervorgeht. Eine weitere Vermehrung der Leitfähigkeitselektronen konnte erst bei nochmaliger Temperaturerhöhung erfolgen. In der Tat fiel der Widerstand bei Erhöhung der Temperatur bis zu Zimmertemperatur innerhalb von 3 Std. bis 1,75 Ω bei 282° abs. (D und E). Von 282° bis 83° abs. nahm der Widerstand jetzt reversibel bis auf 1,38 Ω ab (E bis E'). Nun blieb der Spiegel $3^1/_2$ Tage auf Zimmertemperatur, der Widerstand fiel in dieser verhältnismäßig langen Zeit nur von 1,75 bis 1,5 Ω bei 282° (F). Erst eine weitere Erhöhung der Temperatur auf maximal 390° abs. konnte wieder ein Abfallen des Widerstandes bewirken (G). In dem jetzigen Zustand des Spiegels nahm sein Widerstand beim Abkühlen auf 87° abs. reversibel auf 0,51 Ω ab (G'). Bei 282° abs. betrug er jetzt 0,81 Ω.

[1] J. Kramer u. H. Zahn, Naturw. **20** (1932), 792.
[2] J. Kramer, Ann. d. Phys. **19** (1934), 37.

Man hat also durchaus den Eindruck, daß bei jeder Temperatur (oberhalb der „Umwandlungstemperatur", die bei Silber unterhalb von 20° abs.

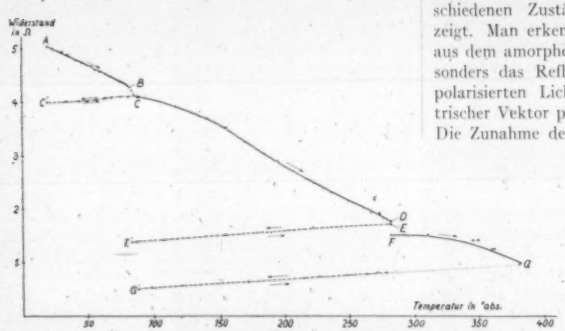


Abb. 1. Abnahme des Widerstandes eines Silberspiegels bei dem durch Temperaturerhöhung hervorgerufenen Übergang aus dem amorphen in den kristallinen Zustand

liegen muß) nur bestimmte Gruppen von Elektronen zusätzlich frei werden können. Der Endzustand, bei dem die zulässigen freien Elektronen vorhanden sind, wird verhältnismäßig schnell erreicht, wenn der Spiegel genügend dünn ist. Bei dickeren Spiegeln konnten wir bei ein und derselben Temperatur noch nach Tagen deutliche Widerstandsänderungen wahrnehmen.

2. Messung des Reflexionsvermögens

Dies war auch bei dem Spiegel von etwa 60 mμ Dicke der Fall, dessen Reflexionsvermögen in verschiedenen Zuständen der Umwandlung Abb. 2 zeigt. Man erkennt zunächst, daß beim Übergang aus dem amorphen in den kristallinen Zustand besonders das Reflexionsvermögen desjenigen linear polarisierten Lichtes geändert wird, dessen elektrischer Vektor parallel der Einfallsebene schwingt. Die Zunahme des Reflexionsvermögens erfolgt für $\mathfrak{E}\parallel$ nur auf der langwelligen Seite des Reflexionsminimums des Silbers, auf der kurzwelligen bleibt es für $\mathfrak{E}\parallel$ nahezu unverändert. Die Leitfähigkeitselektronen machen sich also in Übereinstimmung mit der Annahme Smakulas[3]) hauptsächlich auf der langwelligen Seite optisch bemerkbar.

Da nach dem Verhalten des Widerstandes beim Übergang aus dem amorphen in den kristallinen Zustand durch Temperaturerhöhung zuerst die schwach an die Metallatome gebundenen Elektronen, dann erst die stärker gebundenen in Leitungselektronen übergeführt werden, sollte das Reflexionsvermögen zuerst im ultraroten Spektrum, dann im sichtbaren und zuletzt bei noch kürzeren Wellen anwachsen. Daß dies wirklich zutrifft, zeigt Abb. 3, in der die Zunahme des Reflexionsvermögens bei zunehmender Besetzung

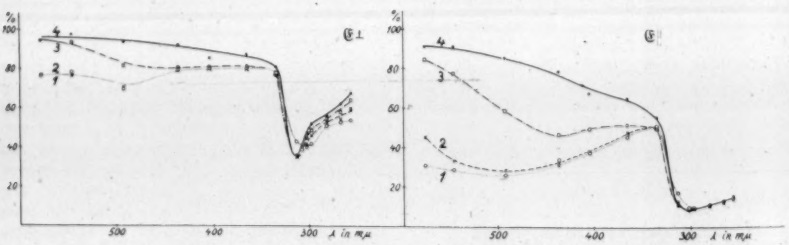


Abb. 2. Reflexionsvermögen eines Silberspiegels bei zunehmender Umwandlung des amorphen in den kristallinen Zustand Kurve 1: Nach dem Aufdampfen bei 20° abs. Kurve 2: Nach kurzem Erwärmen auf 220° abs. Kurve 3: Nach mehrstündigem Erwärmen auf Zimmertemperatur. Kurve 4: Nach 2tägigem Erwärmen auf Zimmertemperatur

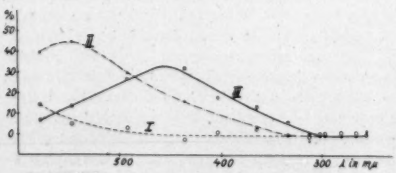


Abb. 3. Zunahme des Reflexionsvermögens für $\mathfrak{E}\parallel$ in verschiedenen Spektralgebieten beim Übergang des amorphen in den kristallinen Zustand

der Metallelektronenniveaus eingetragen ist. Die maximale Zunahme verschiebt sich deutlich von längen nach kurzen Wellen.

Man kann also durch Untersuchung des Reflexionsvermögens beim Übergang des amorphen in den kristallinen Zustand feststellen, welche Gebiete des Reflexionsspektrums den jeweils hinzukommenden Leitfähigkeitselektronen zuzuordnen sind. Besonders lohnend erscheint es, bei einem Metall, wie

[3]) A. Smakula, Phys. Zeitschr. **34** (1933), 788; Zeitschr. f. Phys. **86** (1933), 185; **88** (1934), 114.

z. B. Blei, das nach den Ergebnissen von Kramer eine verhältnismäßig hohe Umwandlungstemperatur besitzen sollte und supraleitend wird, zu untersuchen, ob es die Supraleitfähigkeit auch im vollständig amorphen Zustand aufweist, ob also die Supraleitung von Atomelektronen oder Metallelektronen hervorgerufen wird. Solche Versuche haben wir vorbereitet.

Zusammenfassung

1. Die Abnahme des Widerstandes eines Silberspiegels, der bei 20° abs. im Hochvakuum kondensiert wurde, wird während der Zunahme der Temperatur bis zu 390° abs. verfolgt.

2. Der Abnahme des Widerstandes geht eine Zunahme des Reflexionsvermögens parallel. Bei der ersten Widerstandsverminderung nimmt das Reflexionsvermögen hauptsächlich im langwelligen Spektralgebiet, später hauptsächlich im sichtbaren und ultravioletten Spektrum zu.

3. Beide Erscheinungen werden in der Weise gedeutet, daß beim Übergang aus dem teilweise amorphen in den metallischen Zustand zuerst die schwach gebundenen, später die stärker gebundenen Elektronen in „Metallelektronen" übergehen.

Diskussion

W. Meißner: Bei den Versuchen von Zahn war die amorphe Modifikation nahezu nichtleitend und ging bei einer bestimmten Temperatur in die metallische Modifikation über, während Ihre Silberschichten bei 20° abs. noch verhältnismäßig gut leiteten. Kann man sicher sein, daß Ihre Messungen mit dem Zahnschen Effekt wirklich etwas zu tun haben?

R. Suhrmann: Bei den in den Versuchen von Kramer und Zahn verwendeten Metallen lag der sogenannte Umwandlungspunkt bei verhältnismäßig hohen Temperaturen, so daß diese Autoren ihre Schichten unterhalb des Umwandlungspunktes kondensierten, wenn sie mit flüssiger Luft kühlten. Sie erhielten daher fast vollständig amorphe Schichten, und der Leitfähigkeitssprung am „Umwandlungspunkt" war sehr erheblich. Wir hingegen dampften unsere Silberspiegel bei 20° abs. bereits oberhalb des Umwandlungspunktes auf, so daß sie sich zwar teilweise, aber bei weitem nicht vollständig amorph kondensierten. Aus diesem Grunde nahm der Widerstand nicht plötzlich beträchtlich ab, sondern verminderte sich allmählich bis auf den zehnten Teil des Anfangswertes.

(Eingegangen am 10. Oktober 1934)

Der äußere lichtelektrische Effekt zusammengesetzter Photokathoden bei tiefen Temperaturen

Von R. Suhrmann und D. Dempster, Breslau

Inhalt: Einleitung. — 1. Zwischenschicht zusammengesetzter Photokathoden. 2. Teilvorgänge bei der Abkühlung. 3. Quantitative Überlegungen. — Zusammenfassung.

Einleitung

Untersuchungen des äußeren lichtelektrischen Effektes bei tiefen Temperaturen sind gewöhnlich mit großen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft, da sich Spuren von Restgasen und Alkalidämpfen auf der Kathode kondensieren und hierdurch einen scheinbaren Effekt vortäuschen können. Durch die Konstruktion einer Photozelle, die vollständig, einschließlich des Fensters und der Kathodenzuführungen, in das Temperaturbad eingetaucht werden kann, gelang es, diese Schwierigkeiten zu beseitigen und an reinen sowie an mit Alkaliatomen besetzten Metalloberflächen sehr gut reproduzierbare und durch die Theorie darstellbare Ergebnisse zu erhalten[1]).

Als wir mit dieser Zelle nun den äußeren lichtelektrischen Effekt zusammengesetzter Photokathoden untersuchten, stellten wir fest[2]), daß diese bei tiefen Temperaturen eine Erscheinung aufweisen, deren Studium sehr wahrscheinlich bemerkenswerte Aufschlüsse über den Mechanismus der Elektronenauslösung beim spektralen selektiven Effekt zu geben vermag. Hierüber möchten wir im folgenden kurz berichten.

1. Zwischenschicht zusammengesetzter Photokathoden

Unter zusammengesetzten Photokathoden[3]) verstehen wir solche, bei denen atomar verteiltes Alkalimetall durch eine äußerst dünne Zwischenschicht von einer leitenden Unterlage getrennt ist. Die Zwischensubstanz muß die Fähigkeit besitzen, Alkaliatome zu adsorbieren, um den feinen Verteilungsgrad des Alkalimetalls aufrecht erhalten zu können. Bei den hydrierten Kaliumzellen z. B. bildet Kaliumhydrid diese Zwischensubstanz.

Wir verwendeten bei unseren Versuchen einmal Kaliumhydrid, ein andermal Naphthalin als Zwischensubstanz, die Metallunterlage wurde aus kompaktem Kalium, das feinverteilte Alkalimetall ebenfalls aus Kalium gebildet. Die Empfindlichkeitskurven von Kalium–Kaliumhydrid–Kaliumzellen zeigen ein spektrales Maximum bei etwa 430 mμ,

[1]) R. Suhrmann, Phys. Zeitschr. **34** (1933), 877; R. Suhrmann u. A. Schallamach, Zeitschr. f. Phys., im Druck.

[2]) R. Suhrmann u. D. Dempster, Phys. Zeitschr. **35** (1934), 148.

[3]) Vgl. hierzu R. Suhrmann, Ergebnisse d. exakten Naturwiss. **13** (1934), 148ff.

die Kalium–Naphthalin–Kaliumzellen ein Maximum an etwa der gleichen Stelle und ein zweites Maximum bei 290 mμ.

2. Teilvorgänge bei der Abkühlung

Als wir solche Zellen auf 83° abs. abkühlten, beobachteten wir, daß die lichtelektrische Empfindlichkeit bei Bestrahlung nicht mehr wie bei Zimmertemperatur konstant blieb, sondern während der Bestrahlung abnahm, und zwar hauptsächlich an der Stelle der spektralen Maxima, wenn mit dem Licht dieser Maxima bestrahlt wurde. Durch Bestrahlung mit dem Licht des kurzwelligen Maximums

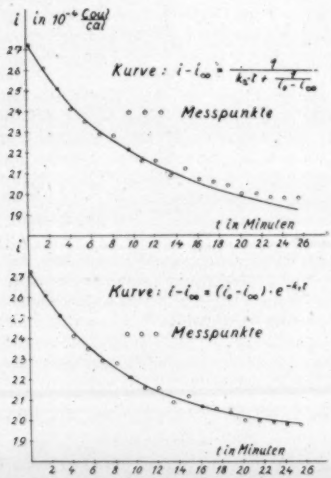


Abb. 1. Zeitliche Abnahme der Empfindlichkeit für $\lambda = 297$ mμ bei Bestrahlung mit $\lambda = 297$ mμ

wurde das langwellige erniedrigt, bei Bestrahlung mit dem Licht des langwelligen blieb das kurzwellige unverändert. Die Empfindlichkeitsabnahme war unabhängig davon, ob ein Elektronenstrom entnommen wurde oder nicht.

Man kann diese Erscheinung am besten durch die Annahme lichtabsorbierender Zentren deuten, die durch Aufnahme von Lichtenergie in einen bzw. zwei Anregungszustände versetzt werden können. Bei Zimmertemperatur sind diese Anregungszustände auch vorhanden, aber mit so geringer Verweilzeit, daß sie sich nicht bemerkbar machen. Bei tiefen Temperaturen jedoch wird ihre Verweilzeit so groß, daß sie den angeregten Zustand lange Zeit (bis zu mehreren Stunden) beibehalten können und hierbei den Photoeffekt vermindern. Die Zahl der anregbaren Zentren nimmt mit zunehmender Bestrahlungsdauer naturgemäß immer mehr ab.

Bei Zimmertemperatur wird die Verweilzeit der angeregten Zentren durch die Wärmestöße so stark verkürzt, daß sie ihre Anregungsenergie momentan wieder abgeben, und zwar an benachbarte Elektronen, deren Energie nun dazu ausreicht, die Photo-

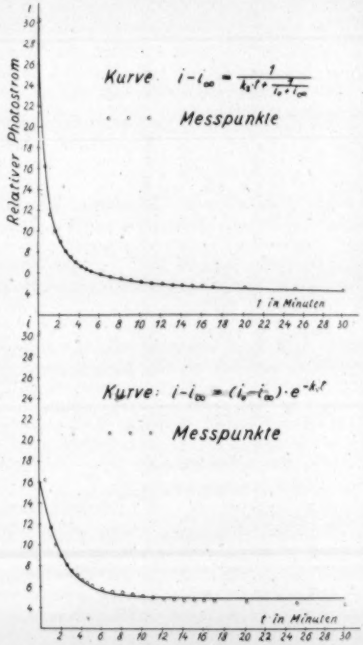


Abb. 2. Abnahme des Photostroms für rotes Licht bei Bestrahlung mit rotem Licht

kathode zu verlassen. Der Emissionsprozeß an der Stelle des selektiven Maximums erfolgt also für diese Zentren in drei Teilvorgängen[4]: 1. Aufnahme der Lichtenergie durch die anregbaren Zentren; 2. Abgabe der Anregungsenergie an benachbarte Elektronen unter der Einwirkung eines Wärmestoßes; 3. Ablösung der Elektronen von der Photokathode.

Bei tiefen Temperaturen kann man den ersten Prozeß von dem zweiten und dritten trennen. Um die Abgabe der Anregungsenergie an vorhandene Elektronen und damit deren Emission auch bei tiefen Temperaturen herbeizuführen, muß man die

[4]) H. Th. Wolff, Zeitschr. f. Phys. **52** (1929), 158, hatte für die Deutung des Emissionsmechanismus beim Photoeffekt an Metalloberflächen die Hypothese vorgeschlagen, daß Leitungselektronen emittiert würden, denen durch Stöße zweiter Art Energie von optisch angeregten Atomen übertragen werden.

mit dem Licht der spektralen Maxima angeregten Zentren mit rotem Licht ausleuchten. In der Tat erhält man mit rotem Licht nach vorhergehender Bestrahlung mit dem Licht der Maxima eine beträchtliche, mit der Zeit abnehmende Elektronenemission. Die Energie dieser Elektronen ist wesentlich größer als dem eingestrahlten roten Lichtquant entspricht, wie vorläufige Versuche ergeben haben.

3. Quantitative Überlegungen

Wir haben nun versucht, diese Anschauungen durch quantitative Überlegungen zu stützen. Nimmt man an, daß die Abnahme des Photostromes proportional der Zahl der angeregten Zentren ist und bedeutet i den Photostrom zur Zeit t, i_∞ den zur Zeit $t = \infty$, so ist $i - i_\infty$ eine der jeweiligen Zahl der anregbaren Zentren proportionale Größe. Da der Anregungsvorgang der Zentren Z der Gleichung

$$Z \longrightarrow Z^*$$

entspricht, handelt es sich hierbei um eine Reaktion erster Ordnung, analog dem radioaktiven Zerfall; sie wird daher durch die Differentialgleichung

$$\frac{d(i - i_\infty)}{dt} = - k_1 \cdot (i - i_\infty) \qquad (1)$$

dargestellt, in der k_1 eine Konstante bedeutet.

Die Integration von Gl. (1) ergibt:

$$i - i_\infty = (i_0 - i_\infty) \cdot e^{-k_1 t}, \qquad (1a)$$

wobei $i_0 - i_\infty$ eine der anfänglichen Zahl anregbarer Zentren proportionale Größe darstellt.

Die Abgabe der Anregungsenergie an vorhandene Elektronen erfolgt nach der Gleichung:

$$Z^* + \theta = Z + \theta^* .$$

(θ Symbol für Elektron.) Dies ist somit eine Reaktion zweiter Ordnung, da sie durch den Zusammenstoß zweier Partner bedingt ist. Sie gehorcht also der Differentialgleichung:

$$\frac{d(i - i_\infty)}{dt} = - k_2 (i - i_\infty)^2 , \qquad (2)$$

falls auf ein angeregtes Zentrum immer ein Elektron kommt. Ihre Integration ergibt:

$$i - i_\infty = \frac{1}{k_2 \cdot t + \frac{1}{i_0 - i_\infty}} . \qquad (2a)$$

Die Richtigkeit unserer Überlegungen können wir nun prüfen, indem wir untersuchen, wie weit sich die Empfindlichkeitsabnahme bei Bestrahlung mit dem Licht der selektiven Maxima (Gl. 1a) und die zeitliche Abnahme der zusätzlichen Elektronenemission bei Bestrahlung der angeregten Oberfläche mit rotem Licht (Gl. 2a) durch die obigen Beziehungen darstellen lassen.

Wie man aus Abb. 1 und 2 erkennt, wird in der Tat der erstere Vorgang durch Gl. (1a), der letztere durch Gl. (2a) am besten wiedergegeben. Den vertauschten Gleichungen paßt sich immer nur ein Teil der beobachteten Meßpunkte an.

Zusammenfassung

1. Kalium-Naphthalin-Kaliumkathoden und hydrierte Kaliumkathoden zeigen bei der Temperatur der flüssigen Luft eine Abnahme der Empfindlichkeit, wenn man sie mit dem Licht der selektiven Maxima bestrahlt. Diese Erscheinung wird als Anregung bestimmter Licht absorbierender Zentren in der Oberfläche gedeutet.

2. Durch Bestrahlung mit rotem Licht kann man den Anregungszustand wieder beseitigen; hierbei wird ein mit der Bestrahlungszeit abnehmender Elektronenstrom emittiert.

3. Beide Vorgänge können in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit quantitativ erfaßt werden.

(Eingegangen am 10. Oktober 1934)

Physik der Atome und Kerne

Über Verbreiterung und Verschiebung von Absorptionslinien

Von Chr. Füchtbauer, Rostock

(Nach Versuchen von P. Schulz und A. F. Brandt, sowie Fr. Gößler)

Inhalt: 1. Verschiebung. — 2. Verbreiterung. — Zusammenfassung.

1. Verschiebung[1])

In den letzten Rostocker Arbeiten hatte sich folgendes gezeigt: die Verschiebung der Alkalilinien durch Argon geht nach Rot und wird mit steigendem Serienglied immer größer, dagegen bewirken andere Gase (Helium, Neon, Stickstoff) nur beim ersten oder zweiten Serienglied eine Rotverschiebung, bei höheren Gliedern aber eine Verschiebung nach Violett. In allen Fällen nahm sie bei höheren Seriengliedern erst stark, dann weniger zu. E. Amaldi und E. Segrè[2]) zeigten, daß bei hohen Seriengliedern Kalium und Natrium den nämlichen Grenzwert der Verschiebung haben. Fermi[3]) entwickelte nun eine Theorie, wonach die Grenzverschiebung mit der Dielektrizitätskonstante des Störgases und dessen Stoßquerschnitt gegenüber ganz langsamen Elektronen zusammenhängt.

[1]) Näheres vgl. Chr. Füchtbauer, P. Schulz u. A. F. Brandt, Verschiebung von hohen Serienlinien des Natriums und Kaliums durch Fremdgase, Berechnung der Wirkungsquerschnitte von Edelgasen gegen sehr langsame Elektronen. Zeitschr. f. Phys. **90** (1934), 403.

[2]) E. Amaldi u. E. Segrè, Cim. **11** (1934), 145.

[3]) E. Fermi, ebenda **11** (1934), 157.

Wir untersuchten die Hauptserie des Kaliums und Natriums bis zum 23. bzw. 26. Glied. Die Absorptionsrohre waren Stahlrohre in einem Ofen von 130 cm Länge mit wassergekühlten Verschlußkappen. Durch besondere Endwicklungen des Ofens war für sehr konstante Temperatur über die ganze Rohrlänge gesorgt. Die Spektrographen hatten eine Dispersion von 1,2 bzw. 0,85 Å/mm bei den Serienenden. Die Verschiebung wurde am Schlitten des Waibelschen lichtelektrischen Photometers abgelesen, indem die Maximumstelle des Galvanometerausschlages aufgesucht wurde. Messung am Komparator wäre für so unscharfe Linien ungenau. Zunächst konnte nun genauer festgestellt werden, daß wirklich die *Verschiebung gegen das Serienende hin konstant* wird. Ferner zeigten wir, daß die Grenzwerte *für Kalium und Natrium* innerhalb der Fehlergrenzen (etwa 3 v. H.) *gleich* sind. Jetzt konnten wir für die Cäsiumhauptserie den gesamten Verlauf der Verschiebung, welche wir bei den niederen Seriengliedern früher genau gemessen hatten, in Abb. 1 darstellen, weil wir für das Serienende die Verschiebungen des Kaliums und Natriums in die Cäsiumkurve eintragen dürfen. Die Kurven zeigen bei Helium und Neon deutliche Maxima, bei Argon, das nur Rotverschiebung zeigt, ist der Verlauf ein anderer.

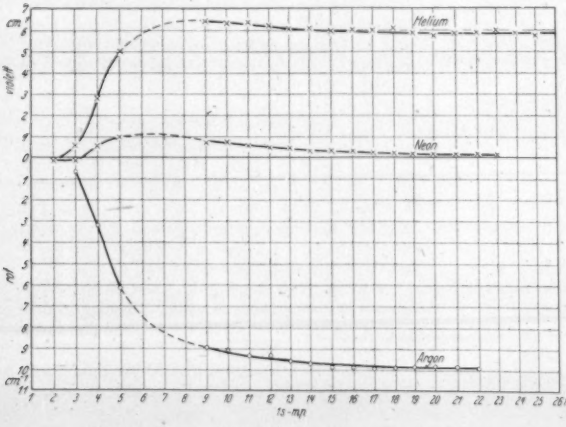


Abb. 1. Gesamtverlauf der Verschiebung bei 0° und 1 Atm. für die Cäsiumhauptserie

Aus dem Mittel der Grenzwerte für Kalium und Natrium *berechnen wir die Stoßquerschnitte* (Wirkungsquerschnitte) der Störgase für sehr langsame Elektronen. Wir finden:

W.-Q. des Heliums aus der Verschiebung 15,5 cm^2/cm^3.

Dieser Wert stimmt mit dem aus elektrischen Messungen von Wahlin[4]) zu berechnenden W.-Q. 18,6 (für Elektronen von 0,03 Volt) annähernd überein. Indes ist die Berechnung der W.-Q. aus der Verschiebung noch nicht gesichert, weil es zum Vergleich an elektrischen Messungen des W.-Q. bei etwa $^1/_{100}$ Volt fehlt. Die Theorie von Fermi ist an sich einleuchtend: erstens werden die Fremdgasmoleküle, die innerhalb der Bahn sind, durch den positiven Rumpf des Alkaliatoms polarisiert; diese Wirkung, die der Dielektrizitätskonstante des Störgases proportional ist, erniedrigt die Terme und bedingt daher Rotverschiebung. Der zweite Anteil beruht darauf, daß das bei hohen Termen recht langsam umlaufende Elektron mit den fremden Atomen genau so zusammenstößt, wie ein freies Elektron. Durch diese Wirkung, die wellenmechanisch berechnet wird, kann Verschiebung nach Rot oder Violett bedingt werden. Die Herren Ramsauer und Kollath waren so freundlich, mir mitzuteilen, daß man mit einem verbesserten Zahlenfaktor die von Wahlin angegebenen freien Weglängen etwas ändern muß und daraus den W.-Q. 18,6 für Helium berechnet. Auch hatten wir nicht bemerkt, daß Amaldi und Segrè, die a. a. O. aus Wahlins Weglänge den W.-Q. 26 für Argon berechnen, dabei einen Faktor 10 zuviel haben. Da indes beim Argon die aus elektrischen Methoden gewonnenen Werte verschiedener Autoren kaum miteinander verträglich scheinen, eignet es sich nicht zur Prüfung der Theorie von Fermi.

Jetzt berechnen wir aus unserer optischen Verschiebung solche Stoßquerschnitte für sehr langsame Elektronen, die elektrisch nicht zugänglich sind. Für Argon, Neon und Quecksilber ergibt sich:

W.-Q. *Argon* = 25 cm^2/cm^3
W.-Q. *Neon* = 0,23 cm^2/cm^3
W.-Q. *Quecksilber* = 37 cm^2/cm^3

Auffallend ist der außerordentlich kleine Stoßquerschnitt des Neons.

Bei Quecksilber[5]) mußte eine andere Technik angewandt werden, um die vollkommene Verdampfung sowohl des absorbierenden Dampfes (hier Cäsium) wie auch des verschiebenden Quecksilberdampfes sicherzustellen: wir mußten beide Dämpfe ungesättigt haben. Das Quecksilber wurde dabei in

[4]) H. B. Wahlin, Phys. Rev. **37** (1931), 260.
[5]) Die Versuche mit Hg hat Herr Fr. Gößler gemacht.

Form eines Dampfdichtekügelchens, das nachher durch Wärmeausdehnung gesprengt wurde, in die Röhre von gemessenem Volumen eingebracht. Die Röhre, die aufgeschmolzene Endplatten hatte, mußte sich diesmal ganz im Ofen befinden. Zwei Versuche mit verschiedenen Dichten des verschiebenden Quecksilberdampfes gaben innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Werte. Der Versuch mit dem höheren Druck (der größeren Verschiebung) ist der genauere und liefert obigen Wert 37 für den Wirkungsquerschnitt. Die zugehörige Verschiebung beträgt 3,14 cm^{-1} bei 509° und 700 mm Druck.

Der gefundene Wert beim Quecksilber ist deshalb von besonderem Interesse, weil die kleinsten elektrisch gemessenen Querschnitte von Quecksilberdampf gegenüber Elektronen etwa 250 betragen. Die Kurve müßte also von diesem Wert bis zu unseren Werten, die noch kleineren Geschwindigkeiten entsprechen, noch einmal stark absinken. Sie hätte nach dem ersten, zum Ramsauerschen Minimum herabführenden Ast noch einen zweiten absteigenden Ast, der zum Grenzwert 37 für kleinste Elektronengeschwindigkeiten führt.

Quecksilber erzeugt auch noch am Serienende *Rotverschiebung* wie Argon.

2. Verbreiterung

Herr P. Schulz untersuchte bisher die Verbreiterung von Natrium durch Helium und Argon, und zwar von der Linie $1s - 9p$ bis $1s - 20p$. Von jeder Linie wurde eine vollständige Absorptionskurve aufgenommen. Zur Herstellung der Intensitätsmarken dienten die nämlichen Uviolglasplättchen, die früher für die Quecksilberlinie 2537 verwendet waren. Sie wurden an eine passende Stelle der Kassette gelegt. Ihre Durchlässigkeit in dem etwas anderen Spektralgebiet wurde bestimmt, indem die Quecksilberlinie 2483 durch einen Monochromator ausgesondert und, durch das betreffende Plättchen hindurch, auf eine Platinphotozelle geworfen wurde. Gemessen wurde mit dem Edelmannschen Einfadenelektrometer. Es zeigt sich, daß von $9p$ ab bei *Helium* die *Halbwertsbreiten* der Linien *abnehmen*[6]). Dies ist von großem Interesse, denn am Anfang der Serien haben wir stets starke Zunahme der Breite mit dem Serienglied gefunden.

Beim *Argon* nimmt die Breite gleichfalls von $9p$ an nach höheren Seriengliedern hin zunächst ab, sie wird jedoch bald *unveränderlich*. Einen ähnlichen Wert wie bei Natrium–Argon erhielten wir bei Kalium–Argon für die Breite hoher Glieder. Daher kann man die Breiten von Natrium z. B. mit Cäsium zusammenfügen. Von diesem haben wir aber früher die Breiten der vier ersten Linien gemessen[7]). Sie steigen erst rasch, dann langsam mit dem Serienglied an. Wir erhalten so die merkwürdige Kurvenform Abb. 2. Zu ihrer Zeichnung sind alle Halbwertsbreiten auf die relative Dichte 1 reduziert.

Die Breite nimmt also bei zunehmender Gliednummer zunächst etwa auf das 7fache zu und erreicht ein Maximum, um nachher wieder auf einen Bruchteil zurückzugehen.

Die *Unsymmetrie*, der wir in den letzten Arbeiten wegen ihres mit dem Serienglied wechseln-

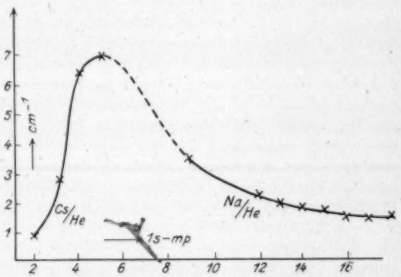


Abb. 2. Halbwertsbreite (bei 0° und 1 Atm.) Abhängigkeit vom Serienglied der Cäsium- bzw. Natriumhauptserie. Helium als Störgas

den Vorzeichens besondere Beachtung geschenkt hatten, ist auch noch bei den untersuchten hohen Gliedern merklich, und zwar geht die schwache Unsymmetrie des *Heliums* immer noch nach *Violett*, die stärkere Unsymmetrie des *Argons* nach *Rot*.

Zusammenfassung

Gemessen wird die *Verschiebung* hoher Serienlinien von Natrium und Kalium durch Fremdgase (He, Ne, Ar), ferner die von hohen Cäsiumlinien durch Quecksilberdampf.

Kurven der Verschiebungen *für die ganze Hauptserie* des Cäsiums.

Die *Halbwertsbreiten* hoher Serienlinien des Natriums werden bei Störung durch Helium und Argon gemessen. Nach einem Maximum der Breite werden die Linien wieder schärfer. Kurvendarstellung der Breiten für eine ganze Serie.

[6]) B. Trumpy, Zeitschr. f. Phys. 1925 und Norske Vidensk. Selskabs Skrifter 1927, Nr. 1, hat mit verhältnismäßig geringer Dispersion bei einer Natriumröhre Abnahme der Breiten beobachtet. Da aber bei ihm viel höhere Dampfdrucke des Natriums nötig sind, und die Breiten mit dem Dampfdruck zunehmen, hält er den Effekt für einen solchen der Eigendruckverbreiterung, wozu er auch eine theoretische Deutung versucht. Bei uns handelt es sich um reine Fremdgasverbreiterung.

[7]) Chr. Füchtbauer u. F. Gößler, Zeitschr. f. Phys. **87** (1933), 89. Die (recht kleine) Breite der roten Cäsiumlinie wird erstmalig in obiger Abb. 2 mitgeteilt. Vgl. ferner F. Gößler u. H. E. Kundt, ebenda **89** (1934), 63.

(Eingegangen am 12. Oktober 1934)

Über die strahlungsphysikalischen Eigenschaften der Entladung in Quecksilberdampf

Von H. Krefft, Berlin

Inhalt: 1. Bisherige Kenntnis der Strahlungseigenschaften. 2. Versuchslampe. 3. Zwei Formen der Hg-Entladung. 4. Ausbeutemessungen an der Niederdruckentladung. 5. Ausbeutemessungen an der Hochdruckentladung. 6. Intensitätsverhältnisse in den Serien. 7. Vergleich mit anderen Messungen. 8. Das kontinuierliche Spektrum der Hochdruckentladung. — Zusammenfassung.

1. Bisherige Kenntnis der Strahlungseigenschaften

Seit den Arbeiten von Küch und Retschinsky sind Strahlungsmessungen an der Entladung in Quecksilberdampf verschiedentlich ausgeführt worden, und zwar hatten sie sowohl die Energieverteilung im Spektrum als auch mitunter die absolute Ausbeute zum Gegenstand. Allerdings beschränkte sich ein großer Teil dieser Untersuchungen auf spezielle spektroskopische Fragen oder auf Teilbereiche des Spektrums. Diese Messungen litten häufig unter der Unvollkommenheit der Strahlungsmeßtechnik und auch der Strahlungsquellen, so daß ein Vergleich zwischen den Ergebnissen verschiedener Beobachter nur sehr schwer anzustellen war. Messungen, die sich über das Gesamtspektrum der Quecksilberentladung, d. h. über den Wellenlängenbereich von etwa 2300 ÅE bis 2 μ erstrecken, wurden erst in allerneuester Zeit angestellt. Während nunmehr die Strahlungsmeßtechnik einen recht hohen Grad der Vollkommenheit erreicht, besteht mit Ausnahme eigener Messungen, die bisher nur auszugsweise veröffentlicht wurden[1]), hinsichtlich der Strahlungsquellen immer noch eine Einseitigkeit insofern, als Bestrahlungslampen der üblichen Bauart aus Quarz mit flüssigen Elektroden verwendet wurden. Über den Einfluß der beiden wichtigsten Größen, nämlich des Dampfdruckes und der Stromstärke, können diese Messungen naturgemäß keine Aussagen machen. Diese Lücke wird durch die vorliegenden systematischen Messungen an Versuchslampen ausgefüllt, bei denen der Dampfdruck genau ermittelt und Stromstärke und Dampfdruck unabhängig voneinander innerhalb weiter Grenzen variiert werden konnten.

2. Versuchslampe

Solche Messungen konnten naturgemäß nicht mit Lampen vorgenommen werden, bei denen der in reichlichem Maße vorhandene Quecksilberkörper selbst als Elektrode benutzt wird. Die Versuchslampen waren vielmehr mit den in neuerer Zeit für technische Gasentladungslampen entwickelten Oxydelektroden ausgerüstet und mit einem „Grundgas" (meistens Neon) von einigen Millimetern Druck gefüllt. Der nicht verdampfte Quecksilberkörper befand sich in einem besonders heizbaren Ansatzrohr, dessen Temperatur durch Thermometer oder sorgfältig geeichtes Thermoelement genau bestimmt werden konnte. Sorgt man bei einer solchen Versuchslampe dafür, daß der Quecksilberkörper im Ansatzrohr die kälteste Stelle des Entladungsrohres ist, so ist der Dampfdruck durch seine Temperatur genau definiert.

3. Zwei Formen der Hg-Entladung

Man unterscheidet bei der Entladung in Quecksilberdampf die zwei Formen der Niederdruck- und der Hochdruckentladung. An äußeren Unterscheidungsmerkmalen seien neben der Höhe des Dampfdruckes (etwa 0,1 mm bei Niederdruck, mehr als etwa 100 mm bei Hochdruck) die Einschnürung der Entladung, die hohe Leuchtdichte und der große Gradient bei der Hochdruckentladung genannt. Wesentliche Unterschiede bestehen auch in der Zusammensetzung der Strahlungsemission.

4. Ausbeutemessungen an der Niederdruck-Entladung

Ein charakteristisches Merkmal der Entladung bei geringen Drucken ist die beherrschende Stellung, welche die Resonanzlinie 2537 gegenüber den Linien der Nebenserien einnimmt. Dabei erreicht die Resonanzlinie die erhebliche Ausbeute von rund 16 v. H. der der Säule zugeführten Leistung. Die Ausbeute kann im optimalen Fall wahrscheinlich noch größere Werte annehmen. An zweiter Stelle in der Ausbeute stehen die ersten Glieder der zweiten Nebenserie. Weniger intensiv ist die erste Nebenserie und das für die Lichterzeugung so wichtige gelbe Linienpaar 5770/90. Für die Niederdruckentladung ist es ferner kennzeichnend, daß höhere Glieder der Nebenserien fast vollkommen fehlen, der Intensitätsabfall in diesen Serien also ein äußerst rascher ist.

Unsere an den Linien 5770/90 und 5461 vorgenommenen Ausbeutemessungen ergeben für beide Linien folgenden typischen Verlauf: von kleinen Dampfdrucken ausgehend nimmt die Strahlungsausbeute zunächst zu, durchläuft bei etwa 0,1 mm ein Maximum von rund 1,5 v. H. für die grüne Linie und fällt dann nach größeren Dampfdrucken hin wieder ab, um erst in dem Bereich, wo die Hochdruckentladung beginnt, wieder zuzunehmen. Das Intensitätsverhältnis zwischen dem gelben Linienpaar und der grünen Linie nimmt dabei einen recht komplizierten Verlauf an. Die Strahlungsausbeute beider Linien nimmt mit der Stromstärke ganz erheblich zu. Dieses Verhalten weicht von dem

[1]) H. Krefft u. M. Pirani, Zeitschr. f. techn. Phys. **14** (1933), 393.

bei Resonanzlinien [z. B. des Natriums und Cäsiums[2])] beobachteten prinzipiell ab. Die Ausbeute einer Resonanzlinie durchläuft kein Maximum, sondern nimmt um so größere Werte an, je kleiner die Stromdichte gehalten wird. Bei der gelben und grünen Linie des Quecksilbers handelt es sich allerdings um von höheren Niveaus ausgehende Linien, bei welchen die Zunahme der Strahlungsausbeute mit der Stromdichte ohne Zweifel mit der Anreicherung von angeregten Atomen zu erklären ist. Welche Rolle hierbei auch die Anregungsfunktion spielt, können wir jedoch nicht entscheiden, da uns von solchen Elementarprozessen an angeregten Atomen bisher jede Kenntnis fehlt. Die Ausbeutekurven und das Intensitätsverhältnis werden durch die Art des Grundgases (Argon, Neon oder Helium) in ihrem Verlauf wenig beeinflußt.

5. Ausbeutemessungen an der Hochdruck-Entladung

Bei der Hochdruckentladung, die wir im Dampfdruckbereich von 100 bis 800 mm Hg-Säule und bei Stromstärken von 1 bis 8 Amp. untersuchten, wurde im Bereich von 2300 bis 10140 ÅE die absolute Strahlungsausbeute von 29 Serienlinien bestimmt. Die zweite Nebenserie nimmt in der Ausbeute weniger stark mit Dampfdruck und Stromstärke zu als die erste Nebenserie, so daß das bei Niederdruck bestehende Verhältnis allmählich umgekehrt und das Triplett 3650/63 sogar die stärkste Liniengruppe im Spektrum wird.

In noch höherem Maße als z. B. das erste Glied der ersten Nebenserie ($\lambda = 3650/63$) wächst die Ausbeute des Linienpaares 5770/90, dessen eine Komponente (5770) durch den Übergang $2\,{}^1P_1 - 3\,{}^3D_2$ zwischen dem Singulett- und dem Triplettsystem zustande kommt. Das Verhalten des Linienpaares ist auch maßgebend für diese Interkombinationslinie, da bei allen Dampfdruck- und Stromstärkeänderungen das Intensitätsverhältnis beider Komponenten sehr nahe 1 : 1 beträgt. Die raschere Zunahme des gelben Linienpaares gegenüber der grünen Linie bewirkt, daß oberhalb 430 mm Dampfdruck die gelben Linien intensiver werden als die grüne Linie. Dieses Intensitätsverhältnis nimmt sowohl mit dem Dampfdruck als auch mit der Stromstärke zu.

6. Intensitätsverhältnisse in den Serien

Bei Hochdruck fällt die Intensität in den Serien wesentlich langsamer ab als bei Niederdruck. Infolgedessen ist die Hochdruckentladung durch großen Linienreichtum ausgezeichnet. Der Intensitätsabfall ist aber bei der ersten Nebenserie wesentlich flacher als bei der zweiten, ein Verhalten, welches wir auch bei den Hochdruckentladungen in Alkalidämpfen wiederfinden[3]).

Das Intensitätsverhältnis in den Tripletts entspricht vor allen Dingen bei den ersten Gliedern keineswegs dem von den hierfür aufgestellten Intensitätsregeln geforderten Wert.

Während bei verhältnismäßig geringen Drucken sich die Energieverteilung in den Nebenserien mit der Stromstärke und dem Dampfdruck zugunsten der höheren Glieder ändert, wird bei höheren Drucken ein Grenzzustand angenähert, d. h. das Intensitätsverhältnis aufeinanderfolgender Glieder der ersten und zweiten Nebenserie nimmt als Funktion von Stromstärke und Dampfdruck konstante Werte an.

7. Vergleich mit anderen Messungen

Die vorliegenden Messungen wurden nach einer kürzlich beschriebenen Methode[4]) zu einem Teil mit Filter und quantitativ geeichtem Thermoelement, zum anderen mit Monochromator und im relativen Maß spektral geeichter Photozelle durchgeführt. Mit wesentlich anderen Mitteln arbeiteten Mc Alister[5]) und Barnes[6]), die das Spektrum verschiedener Hochdrucklampen von Cooper-Hewitt untersuchten. Die Messungen wurden hier mit Monochromator und einem quantitativ geeichten Thermoelement allein durchgeführt und die in bestimmtem Abstand vom Entladungsbogen erzeugte Bestrahlungsstärke für jede Linie durch genaue Berücksichtigung der spektralen Durchlässigkeit der Apparatur unmittelbar angegeben. Die aus diesen Messungen berechneten Strahlungsausbeuten stimmen mit den unsrigen bei entsprechenden Betriebsbedingungen (800 mm Dampfdruck und 4 Amp. Stromstärke) aus den Ausbeutekurven ermittelten überraschend gut überein (vgl. Tab. 1). Offenbar ist die Strahlungsemission der Hochdruckentladung in Quecksilberdampf sowohl hinsichtlich der Energieverteilung im Spektrum als auch der absoluten Ausbeute gut reproduzierbar. Die Voraussetzung dafür ist ja auch durch die bereits mitgeteilte geringe Beeinflußbarkeit der Energieverteilung bei höheren Dampfdrucken gegeben. Andererseits können wir aus der Übereinstimmung zwischen den Angaben von Mc Alister und Barnes und den unsrigen schließen, daß die Strahlungsmeßtechnik auch über große Spektralbereiche hinweg zuverlässige Werte zu liefern imstande ist, die mit Fehlern von höchstens einigen v. H. behaftet sind.

[2]) Vgl. z. B. H. Krefft, M. Reger u. R. Rompe, Zeitschr. f. techn. Phys. **14** (1933), 242.

[3]) H. Krefft, Zeitschr. f. Phys. **77** (1932), 752.

[4]) H. Krefft u. M. Pirani, a. a. O.

[5]) E. D. Mc Alister, Smithsonian Misc. Coll. **87** (1933), No. 17.

[6]) B. T. Barnes, Journ. Opt. Soc. Am. **24** (1934), 147.

Tabelle 1

Spektrale Ausbeuten der Quecksilber-Hochdruckentladung nach verschiedenen Beobachtern

Wellenlänge in ÅE	Strahlungsausbeute in v. H.			Wellenlänge in ÅE	Strahlungsausbeute in v. H.		
	McA	B	K		McA	B	K
5770/90	3,36	3,79	3,40	2804	0,54	0,66	0,55
5461	2,76	3,09	2,76	2753	0,17	0,22	0,17
4916	0,09	0,08	0,06	2699	0,23	0,30	0,23
4358	2,34	2,74	2,23	2652	0,98	—	1,05
4047/78	1,34	1,55	1,34	2602	0,07	—	0,12
3906/02	0,06	0,08	0,07	2576	0,13	0,51	0,25
3650/63	4,20	4,74	4,30	2537	1,28	1,58	0,68
3341	0,37	0,40	0,37	2483	0,30	0,57	0,53
3126/32	2,58	3,10	2,72	2463	0,05	0,095	0,09
3022/26	1,34	1,61	1,42	2447	0,05	0,76	—
2967	0,70	0,82	0,70	2399	0,15	0,25	0,22
2925	0,09	0,13	0,11	2378	0,12	0,25	0,23
2894	0,25	0,33	0,27	2358	0,11	0,18	0,13

McA = Ausbeuten nach McAlister
B = Ausbeuten nach Barnes
K = eigene Werte

Bei den Betriebsbedingungen in Tab. 1 werden rund 30 v. H. der der Säule zugeführten elektrischen Leistung als Linienspektrum abgestrahlt.

8. Das kontinuierliche Spektrum der Hochdruck-Entladung

Neben dem Serienspektrum erscheint im Spektrum der Hochdruckentladung ein gleichmäßiger kontinuierlicher Untergrund. Wir untersuchten das Verhalten des Kontinuums gegenüber Stromstärke- und Dampfdruckänderungen im roten und blauen Teil des Spektrums und fanden, daß die Ausbeute proportional mit dem Dampfdruck und ungefähr proportional mit der Wurzel aus der Stromstärke zunimmt. Die Betrachtung der Entladung mit einer geeigneten Filterkombination, die nur einen Ausschnitt aus dem Kontinuum durchläßt, zeigt sofort, daß das Kontinuum seinen Ursprung größtenteils in der Entladungsbahn hat. Diese Beobachtungen legen die Auffassung nahe, daß das Kontinuum von Polarisationsmolekülen herrührt, da für deren Bildung die Bedingungen in der Entladungsbahn wegen der hohen Konzentration angeregter Atome besonders günstig sind.

Das Rekombinationskontinuum der Triplettnebenserien im kurzwelligen Ultraviolett, welches bei der Hochdruckentladung in Kadmium- und Zinkdampf[7]) intensiv vorhanden ist, war nicht als solches einwandfrei nachweisbar.

Zusammenfassung

Bei systematischer Änderung des Dampfdruckes zwischen 0,01 und 1000 mm Hg-Säule wurde bei verschiedenen konstant gehaltenen Stromstärkewerten die absolute Strahlungsausbeute von 29 Serienlinien der Quecksilberentladung bestimmt. Mit den Angaben anderer Beobachter besteht gute Übereinstimmung. Offenbar ist die Strahlungsemission sowohl hinsichtlich der spektralen Energieverteilung als auch der absoluten Ausbeute eine quantitativ reproduzierbare Eigenschaft der Entladung in Quecksilberdampf. Auch das Verhalten des kontinuierlichen Untergrundes gegenüber Änderungen des Dampfdruckes und der Stromstärke wurde untersucht.

(Eingegangen am 29. September 1934)

[7]) Nach eigenen Untersuchungen.

Gesetzmäßigkeiten in der Strahlungsemission der positiven Säule der Neonentladung

Von H. Krefft und E. O. Seitz, Berlin

Inhalt: 1. Die Strahlungsemission als Untersuchungsmittel. 2. Ausbeute bei Resonanzlinien. 3. Spektrale Intensitätsverteilung und Ausbeute. 4. Reproduzierbarkeit einer Edelgasentladung. 5. Messung der Gesamtstrahlung. 6. Verhalten der Strahlungsausbeute. 7. Gesetzmäßigkeiten für die Maxima der Strahlungsausbeute. — Zusammenfassung.

1. Die Strahlungsemission als Untersuchungsmittel

Erst in neuerer Zeit ist der Versuch unternommen worden, von der Strahlungsemission auszugehen, um den Mechanismus der positiven Säule aufzuklären[1]). Eine notwendige Voraussetzung für diese Betrachtungsweise ist es aber, daß die Strahlungsemission sowohl hinsichtlich der spektralen Verteilung als auch der quantitativen Ausbeute eine eindeutige, reproduzierbare Eigenschaft der Entladung ist. Ferner wird man fordern müssen, daß die Strahlungsemission einen nennenswerten Anteil am gesamten Energieumsatz hat. Die Erfahrung lehrt, daß die Deutung der Strahlungseigenschaften auf Grund von atomphysikalischen und spektroskopischen Gesichtspunkten an sich schon fruchtbar ist; eine weitere Vertiefung dürften diese Einblicke in den Mechanismus der Säule erfahren, wenn es gleichzeitig gelingen würde, auch einen Zusammenhang mit den elektrischen Eigenschaften der Entladung herzustellen.

2. Ausbeute bei Resonanzlinien

Aus Messungen an der Niederdruckentladung im Natrium-[2]) und Cäsiumdampf[3]) wissen wir, daß die Strahlungsausbeute der Resonanzlinie bei geringen Stromdichten bis nahe an 100 v. H. heranreicht.

[1]) H. Krefft, M. Reger u. R. Rompe, Zeitschr. f. techn. Phys. **14** (1933), 242.
[2]) M. Pirani, Zeitschr. f. techn. Phys. **11** (1930), 482; M. J. Druyvesteyn, Phys. Zeitschr. **33** (1932), 822.
[3]) F. L. Mohler, Bur. Stand. Journ. Res. **9** (1932), 25.

In solchen Fällen wird also der weitaus größte Teil der der Säule zugeführten Leistung als Resonanzlinie abgestrahlt. Dieses Verhalten ist charakteristisch für die Emission einer Resonanzlinie; bei Linien höherer Serien, z. B. den Hauptserienlinien des Neons, deren intensive Anregung die Existenz angeregter Atome zur Voraussetzung hat, sind andere Verhältnisse zu erwarten.

3. Spektrale Intensitätsverteilung und Ausbeute

Die nachfolgenden Angaben entstammen systematischen Messungen an der Neonentladung, bei denen der Gasdruck, die Stromstärke und der Rohrdurchmesser in weiten Grenzen variiert wurden. Dabei wurde auch die absolute Ausbeute der 30 im roten Teil des Spektrums gelegenen Hauptserienlinien bestimmt[4]). Die Strahlungsausbeute dieser Linien durchläuft bei Änderung der Stromstärke in allen Fällen ein Maximum, welches für die einzelnen Serienlinien bei verschiedenen Werten der Stromstärke liegt. Durch Änderung der Stromstärke wird jedoch die Energieverteilung im Spektrum verhältnismäßig wenig beeinflußt, worauf schon von Elenbaas[5]) hingewiesen wurde. Diese Eigenschaft der Neonentladung ist in meßtechnischer Hinsicht von großer Bedeutung, da eine Reproduzierbarkeit der Energieverteilung unter solchen Umständen eher erwartet werden kann. Der Vergleich mit den Angaben von Elenbaas fällt auch recht befriedigend aus (vgl. Tab. 1). Allerdings bezieht sich dieser Vergleich nur auf den relativen Anteil der einzelnen p-Niveaus an der Strahlungsemission[6]). Hinsichtlich der Strahlungsausbeute bereitet es größere Schwierigkeiten, zu einer ebenso guten Übereinstimmung zwischen verschiedenen Beobachtern zu kommen, da die absolute Größe der Strahlungsemission nach unseren Erfahrungen sehr erheblich vom Reinheitsgrad des Neons und den speziellen Versuchsbedingungen abhängt. Von Druyvesteyn[7]) mitgeteilte Werte der Gesamtstrahlungsausbeute liegen z. B. um etwa 30 v. H. höher als unsere.

Tabelle 1

Relativer Anteil der p-Niveaus an der Gesamtstrahlung des Neons

	Stromstärke	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6	p_7	p_8	p_9	p_{10}
Elenbaas $p \cdot D = 60$	Amp. 1—8	1,8	7,1	2,6	11,8	6,9	12,4	9,4	15,1	17,5	15,4
Druck $p = 1$ mm Hg, Rohrdurchmesser = 58 mm	0,5	1,8	6,6	2,5	10,6	7,1	11,6	9,0	15,3	20,9	14,6
	1	2,0	6,9	2,6	11,7	6,8	13,1	8,7	15,6	18,2	14,4
	2	2,0	7,2	2,6	12,0	7,3	13,1	8,8	14,0	19,1	13,0
	4	2,1	7,1	2,6	12,3	7,5	13,3	8,6	14,5	19,0	13,0

4. Reproduzierbarkeit einer Edelgasentladung

Die Frage nach der Reproduzierbarkeit der Eigenschaften einer Niederdruckentladung ist von Lompe und Seeliger[8]) im Zusammenhang mit äußerst sorgfältigen Messungen des Gradienten in Edelgasen eingehend erörtert worden. Tatsächlich sind wir niemals in der Lage, eine einzige Größe allein nach Wunsch zu variieren, da wir gleichzeitig stattfindende Änderungen der Stromdichte und Gasdichte nicht in der Hand haben. Abgesehen hiervon spielt auch die Reinheit des Edelgases eine ausschlaggebende Rolle. Unsere Gradientenmessungen stimmen mit denen von Lompe und Seeliger innerhalb weniger v. H. überein, der Verlauf der Druckabhängigkeit ist sogar vollkommen identisch. Bei unseren Messungen lagen also hinreichend saubere Versuchsbedingungen vor.

5. Messung der Gesamtstrahlung

Die Messungen der Gesamtstrahlung im roten Teil des Spektrums, bei denen der Gasdruck, die Stromstärke und der Rohrdurchmesser ausgiebig variiert wurden, wurden mit einer Selen-Sperrschichtzelle durchgeführt. Die Strahlungsmessung mit der Sperrschichtzelle ist wesentlich schneller durchführbar als mit dem Thermoelement. Der im ersteren Falle bestehende Nachteil der im Wellenlängenbereich von 5500 bis 8000 A sich stark ändernden Empfindlichkeit fällt praktisch nicht ins Gewicht, da die gemittelte Empfindlichkeit der Zelle sich selbst bei den in extremen Fällen vorliegenden Unterschieden in der Energieverteilung nur ganz unwesentlich ändert. Zur Eichung der Zelle wurde ein direkter Vergleich mit einem durch Strahlungsnormal quantitativ geeichten Thermoelement vorgenommen.

6. Verhalten der Strahlungsausbeute

Wird die Stromstärke der Entladung bei konstantem Gasdruck variiert, so erhält man die für alle Rohrdurchmesser typische Kurvenschar der

[4]) Hinsichtlich der Meßmethode vgl. H. Krefft und M. Pirani, Zeitschr. f. techn. Phys. **14** (1933), 393.

[5]) W. Elenbaas, Zeitschr. f. Phys. **72** (1931), 715.

[6]) Der von Elenbaas für das p_{10}-Niveau angegebene unvollständige Wert wurde durch unsere Werte ergänzt und der Anteil der anderen Niveaus entsprechend korrigiert.

[7]) M. J. Druyvesteyn, Zeitschr. f. Phys. **81** (1933), 571.

[8]) A. Lompe u. R. Seeliger, Ann. d. Phys. **15** (1932), 300.

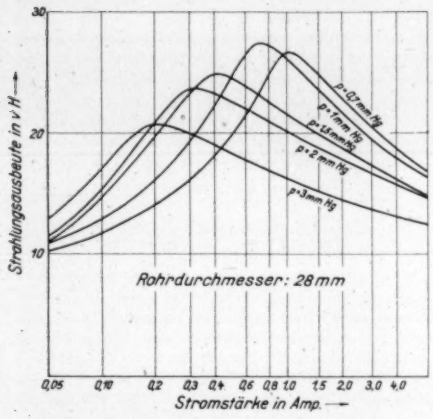


Abb. 1. Strahlungsausbeute der Neonentladung in v. H. der der Säule zugeführten Leistung als Funktion der Stromstärke für verschiedene Gasdrucke

Abb. 1. Wie auch für die Strahlungsausbeute jeder Linie festgestellt wurde, durchläuft die auf die Säule bezogene Gesamtstrahlungsausbeute ein Maximum bei bestimmten Werten der Stromstärke, die sich mit steigendem Gasdruck nach kleineren Werten der Stromstärke hin verschieben. Im Fall der Abb. 1 (Rohrdurchmesser 28 mm) wird dabei eine maximale Strahlungsausbeute von 27 v. H. der der Säule zugeführten Leistung erzielt. Dieser Maximalwert fällt bei Rohren verschiedenen Durchmessers verschieden groß aus. Die größte von uns beobachtete Strahlungsausbeute betrug 33 v. H. bei einem Rohr von 58 mm Durchmesser. Die Strahlungsausbeute nimmt also auch bei den Hauptserienlinien des Neons beachtliche Werte an, welche die Berechtigung der anfangs dargelegten Betrachtungsweise bestätigen.

7. Gesetzmäßigkeiten für die Maxima der Strahlungsausbeute

Der systematische Gang in der Lage der Strahlungsmaxima deutet bereits auf ein einfaches gesetzmäßiges Verhalten hin. Tatsächlich ist für alle mit einem bestimmten Rohr gemessenen Maxima das Produkt aus Druck und Stromdichte konstant (vgl. Tab. 2). Diese Konstanz kann für Rohre verschiedenen Durchmessers mit befriedigend geringer Streuung festgestellt werden. Außerdem aber nimmt der Gradient, wenn wir jedes Rohr für sich betrachten, einen konstanten Wert an. Diese Feststellung kann nicht etwa mit einem indifferenten Verhalten des Gradienten selbst erklärt werden, da ganz im Gegenteil der Gradient bei den vorgenommenen Stromstärkeänderungen sich durchweg etwa im Verhältnis 3 : 1 ändert. Auch zwischen den Rohren verschiedenen Durchmessers besteht ein Zusammenhang: für alle Maxima nimmt der durch das Produkt von Druck und Stromdichte dividierte Gradient einen bestimmten konstanten Wert an.

Tabelle 2

Daten für die Strahlungsmaxima der Neonentladung. (Druck, Druck × Stromdichte, Gradient und Strahlungsausbeute für das jeweilige Maximum der Strahlungsemission)

Rohrdurchmesser D mm	Druck p mm Hg	Druck × Stromdichte $p \times j$ mm Hg × Amp./cm²	Gradient $\mathfrak{E}$ V/cm	Strahlungsausbeute v. H.	$\frac{\mathfrak{E}}{p \cdot j}$
20	2,0	0,160	2,12	24	
	1,5	0,168	2,12	25	
	1,0	0,160	2,14	26	
	0,7	0,174	2,17	25	
Mittelwert		0,165	2,14		13,0
28	3,0	0,100	1,55	20	
	2,0	0,104	1,50	23	
	1,5	0,109	1,45	24	
	1,0	0,114	1,38	27	
	0,7	0,114	1,40	28	
Mittelwert		0,108	1,47		13,6
38	2,0	0,088	1,04	21	
	1,5	0,093	1,02	24	
	1,0	0,070	1,06	25	
	0,85	0,090	1,01	27	
	0,70	0,087	1,02	27	
	0,60	0,086	1,05	27	
	0,50	0,088	1,01	27	
	0,36	0,089	1,07	26	
Mittelwert		0,086	1,04		12,1
58	1,0	0,042	0,61	28	
	0,7	0,040	0,64	29	
	0,55	0,042	0,55	33	
	0,30	0,045	0,60	29	
Mittelwert		0,042	0,60		14,3

Betrachten wir diese Gesetzmäßigkeiten vom Standpunkt des Mechanismus der Säule, so besagen sie, daß bei bestimmten Werten der Stromdichte und des Gasdruckes die Wahrscheinlichkeit der Übertragung von Energie des Elektronengases auf die im s-Zustande befindlichen Neon-Atome durch unelastische Zusammenstöße einen maximalen Wert besitzt (vom Energieaustausch mit p-Atomen sehen wir hierbei ab). Gleichzeitig hat der Gradient für diesen Fall einen bestimmten Wert. Über die Elektronentemperatur, die sicherlich in engem Zusammenhang mit diesem Energieaustausch steht, können wir keine Angaben machen, da sie nicht gemessen wurde. Auch die Angaben anderer Beobachter[9]) sind zu spärlich, um hierüber Aufschluß zu geben.

[9]) Vgl. z. B. M. J. Druyvesteyn, a. a. O.

Zusammenfassung

Die roten Neonlinien besitzen bei Anregung in der positiven Säule eine charakteristische, leicht reproduzierbare spektrale Energieverteilung. Hingegen hängt der absolute Wert der Ausbeute verhältnismäßig stark von den Versuchsbedingungen ab. Für den Verlauf der Gesamtstrahlungsausbeute bei Änderung des Gasdruckes, der Stromstärke und des Rohrdurchmessers ergeben sich einfache Gesetzmäßigkeiten, die einen Zusammenhang zwischen der Strahlung und den elektrischen Eigenschaften der Säule erkennen lassen.

(Eingegangen am 29. September 1934)

Die Anregung der O_2-Kernschwingung durch Molekülstoß (nach Schallabsorptionsmessungen)

Von H. O. Kneser, Marburg

Die Wahrscheinlichkeit der Anregung der O_2-Kernschwingung durch Molekülstoß kann aus Schallabsorptionsmessungen bestimmt werden. Solche Messungen sind ausgeführt und ergeben u. a., daß die Wahrscheinlichkeit für den Zusammenstoß O_2–O_2 sehr gering, für den mit gewissen Fremdmolekülen sehr viel größer ist.

Der Zusammenhang zwischen Kernschwingungsanregung und Schallabsorption in Gasen ist der folgende: Die Häufigkeit derjenigen Zusammenstöße zwischen Molekülen des Gases, die zur Anregung der Kernschwingung führen, bestimmt die Einstelldauer der Schwingungswärme, und diese läßt sich aus Schallabsorptionsmessungen ermitteln. Je häufiger nämlich die Kernschwingung angeregt wird, je größer also die Anregungswahrscheinlichkeit ist, desto häufiger kehrt — im thermischen Gleichgewicht — das Molekül in den Normalzustand zurück, desto kürzer ist also die mittlere Lebensdauer des schwingenden Zustandes. Andererseits ist, wie man mit einer einfachen statistischen Überlegung zeigen kann, beim Übergang von einem Zustand thermischen Gleichgewichts in einen von ihm wenig verschiedenen die Einstelldauer der Schwingungswärme sehr nahezu gleich der mittleren Lebensdauer des schwingenden Zustandes.

Hierbei sind zwei Komplikationen zu beachten: 1. Diese Überlegungen gelten in so einfacher Form nur dann, wenn nur ein Schwingungszustand merklich angeregt ist, was bei O_2 in Zimmertemperatur mit hinreichender Annäherung erfüllt ist. 2. Wenn Stöße zweiter Art auftreten, bei denen also die Schwingungsenergie als solche von einem Molekül an ein anderes übertragen wird, so ist die Lebensdauer des schwingenden Zustandes nicht identisch mit derjenigen des angeregten Moleküls, sondern vielmehr gleich der Zeit zwischen der Bildung eines Schwingungsquantes aus anderen Energieformen bis zur Rückverwandlung in diese. Die Einstelldauer der Schwingungswärme ist gleich der so definierten mittleren Lebensdauer des Schwingungsquantes.

Diese Einstelldauer läßt sich aus Schallabsorptionsmessungen ermitteln. Sehen wir zunächst ab von den Faktoren, die bisher als Schallabsorption verursachend bekannt waren: Strahlung, innere Reibung und Wärmeleitung. Ihr Einfluß ist im allgemeinen viel geringer als der hier zu erörternde. Für kleine Frequenzen, d. h. wenn die Schwingungsdauer des Schalles groß ist gegen die Einstelldauer, absorbiert das Gas also überhaupt nicht; denn das thermische Gleichgewicht folgt in ganz normaler Weise den durch die Schallwelle verursachten Zustandsänderungen. Ebenso wenig werden sehr hohe Frequenzen (Schallschwingungsdauer klein gegen Einstelldauer) absorbiert, denn dann bleibt der angeregte Teil der Moleküle von den Zustandsänderungen völlig unberührt. Wenn aber die Schallschwingungsdauer von der Größenordnung der Einstelldauer ist, wenn also das dem jeweiligen Zustand entsprechende thermische Gleichgewicht angestrebt, aber nicht erreicht wird, so wird dadurch der Schallwelle Energie irreversibel entzogen und in Wärme verwandelt. Berechnet man die Absorption pro Wellenlänge (μ) als Funktion der Schallfrequenz, so ergibt sich eine Kurve mit einem Maximum bei derjenigen (Kreis-) Frequenz ω_m, die gleich der reziproken Einstelldauer ist.

Die obigen Überlegungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

$$\frac{\text{Konstante}}{\text{Anregungswahrscheinlichkeit}} = \text{Lebensdauer}$$

$$= \text{Einstelldauer} = \frac{1}{\omega_m}.$$

Experimentell konnte bisher Schallabsorption in Gasen bei Hörfrequenzen nicht quantitativ festgestellt werden mangels einer exakten Meßmethode. Neuerdings hat aber V. O. Knudsen ein auf Nachhallmessung beruhendes Verfahren entwickelt, das die früheren an Genauigkeit weit übertrifft. (Beschrieben im Journ. Ac. Soc. Amer. *5*, 112, 1933. Die nachstehenden Messungen wurden von V. O. Knudsen und dem Vortragenden mit Hilfe der Knudsenschen Apparatur im Physikalischen Institut der University of California in Los Angeles durchgeführt.) Das Ergebnis einer Meßreihe in O_2 (mit 0,5 Molprozent H_2O) bei Zimmertemperatur zeigt Abb. 1. Die eingezeichnete Kurve ist mit Hilfe einer gewählten Konstanten, nämlich der Einstelldauer, konstruiert, von welcher die Höhe des

Maximums nicht abhängt. Diese ist vielmehr durch den — aus spektroskopischen Daten berechneten — Wert der Schwingungswärme bestimmt und steht in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, wodurch bewiesen wird, daß die Absorption tatsächlich durch die Einstellung der spezifischen Wärme der Schwingung und nicht derjenigen irgendeines anderen Freiheitsgrades bewirkt wird. Die Absorption pro Wellenlänge erreicht den hohen Betrag von $^1/_{100}$ bei 3500 Hz, entsprechend einer Intensitätsabnahme auf $1/e$ auf etwa 10 m.

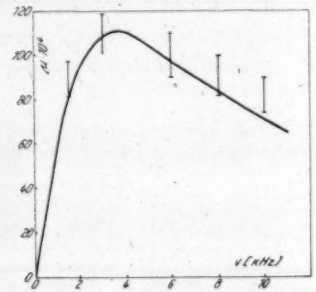


Abb. 1. Schallabsorption in O_2 in Abhängigkeit von der Frequenz

Wir beobachten nun bei konstant gehaltener Frequenz, daß in sehr reinem O_2 keine meßbare Absorption auftritt, daß sie bei Zuführung geringer Mengen von gewissen Fremdgasen (z. B. H_2O) mit steigender Konzentration anwächst, den Maximalwert erreicht und wieder auf unmeßbar kleine Werte absinkt. Man hat dies offenbar so zu verstehen, daß durch Fremdgase die Einstelldauer der Schwingungswärme verkürzt, das Absorptionsgebiet also zu höheren Frequenzen verschoben wird. Von den sich hieraus ergebenden Fragen sollen nur drei kurz behandelt werden:

1. Wie groß ist die Einstelldauer in reinem O_2?
2. Nach welcher Funktion hängt sie von der Konzentration des Fremdgases ab?
3. Wie ist der Vorgang molekularkinetisch zu verstehen?

Zu 1: Durch Extrapolation auf die Fremdgaskonzentration Null ergibt sich, daß die Einstelldauer in reinem O_2 bedeutend größer als $^1/_{1000}$ Sek. sein muß. Das Absorptionsmaximum ist somit unterhalb von 160 Hz zu erwarten.

Zu 2: Da die Einstelldauer umgekehrt proportional der Maximumsfrequenz (ν_{max}) ist, hat man einfach diese als Funktion der Konzentration (h) aufzutragen (Abb. 2). Es ergibt sich bei C_2H_5OH, NH_3, C_6H_6, C_2H_2, H_2S, H_2 und He sehr nahezu Proportionalität. Bei H_2O (vgl. Abb. 2) ist die Darstellung nur durch ein zusätzliches quadratisches Glied möglich:

$$\frac{1}{\text{Einstelldauer}} = \alpha h (+ \beta h^2).$$

Die Konstante α nimmt in der oben angegebenen Reihe von $6 \cdot 10^7$ auf $4 \cdot 10^4\,\text{sec}^{-1}$ ab. Ein konzentrationsunabhängiges Glied ist wegen der außerordentlich großen Einstelldauer in reinem O_2 zur Darstellung in keinem Fall erforderlich. CCl_4, O_3, CO_2, CO und N_2 beeinflussen die Einstelldauer sehr viel schwächer.

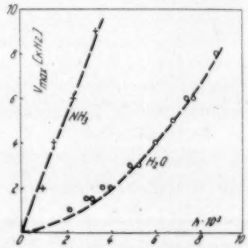


Abb. 2. Frequenz maximaler Absorption in Abhängigkeit von der Fremdgaskonzentration

Zu 3: Die Verkürzung der Einstelldauer, die ja gleich der Lebensdauer des Schwingungsquantes ist, durch Fremdgase läßt sich erklären durch die Annahme, daß ein Zusammenstoß eines normalen O_2-Moleküls mit einem Fremdmolekül viel häufiger zur Anregung der Kernschwingung führt als ein Zusammenstoß zwischen zwei O_2-Molekülen; und umgekehrt, daß die Kernschwingung viel häufiger gestört wird durch einen Zusammenstoß mit einem Fremdmolekül als mit einem O_2. Die quadratische Konzentrationsabhängigkeit im Falle des H_2O deutet darauf hin, daß die (äußerst seltenen) Zusammenstöße, an denen ein O_2- und $2\,H_2O$-Moleküle beteiligt sind, in dieser Hinsicht besonders wirkungsvoll sind. Die große Lebensdauer in reinem O_2 — das Schwingungsquant übersteht mehr als 10^6 Zusammenstöße, ohne sich in Rotations- oder Translationsenergie umzuwandeln — dürfte so zu verstehen sein, daß bei Zusammenstößen zwischen zwei O_2-Molekülen die Schwingungsenergie sehr häufig durch Stoß zweiter Art übertragen wird. — Das unterschiedliche Verhalten der Fremdgase soll hier noch nicht diskutiert werden.

(Eingegangen am 24. September 1934)

Untersuchungen über die Stoßvorgänge bei der Vereinigung von Wasserstoffatomen zu Molekülen

Von Hermann Senftleben und Walter Hein, Breslau

Die Bildung des Wasserstoffmoleküls aus den Atomen, d. h. die Reaktion $H + H = H_2$ ist in den letzten Jahren mehrfach Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen[1]). Obwohl diese nach den verschiedensten Gesichtspunkten und Methoden durchgeführt wurden, ist es bisher nicht möglich, sich ein einigermaßen klares Bild über die Vorgänge bei der genannten Reaktion zu machen. Auf die Einzelheiten des augenblicklichen Standes der Kenntnisse wird in diesem Bericht nicht eingegangen. Es soll nur kurz über einige Ergebnisse berichtet werden, die sich bei einer neuen Untersuchung ergeben haben[2]). Es handelt sich im wesentlichen um Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit unter Variation der äußeren Bedingungen. Dabei interessiert vor allem der Einfluß des Druckes sowie des Zusatzes von Fremd-(Edel-)gasen.

Die Grundlagen der Untersuchungsmethode, sowohl was die Erzeugung des atomaren Wasserstoffs wie auch die Messung seiner Konzentration betrifft, sind in einer früheren Arbeit[3]) angegeben worden und sollen hier nur kurz erwähnt werden. Die Wasserstoffatome werden dadurch erzeugt, daß dem Wasserstoff Quecksilberdampf beigemischt wird und dieser optisch angeregt wird. Dann entstehen durch die Übertragung der Energie vom Quecksilber- auf das Wasserstoffmolekül Wasserstoffatome[4]), wenn auch nur in geringer Konzentration (Größenordnung 1 v. T.). Zum Nachweis dieser Atome und zur Messung ihrer Konzentration wird das Wärmeleitvermögen der aus Molekülen und Atomen bestehenden Gasmischung gemessen. Änderungen der Zahl der Atome und damit der Gaszusammensetzung bedingen eine Änderung des Wärmeleitvermögens und werden auf diesem Wege einer sehr genauen Messung zugänglich. Schwierigkeiten bereitet die Vermeidung von Sekundärreaktionen, die bei den großen Energieumsetzungen störende Wärmeeffekte bewirken können. Um diese Störungen nach Möglichkeit auszuschalten, wurde bei den vorliegenden Untersuchungen die ursprüngliche Meßmethode zu einer Differenzmethode ausgebaut. Genauere Angaben über die hierzu notwendigen Überlegungen und experimentellen Einzelheiten werden in der ausführlichen Veröffentlichung enthalten sein. Hier sei nur kurz erwähnt, daß wir glauben, von den erwähnten, niemals zu vermeidenden Störungen unabhängige Ergebnisse erzielt zu haben. Sämtliche Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit wurden photographisch registriert. Die Auswertung der Kurven (Atomkonzentration als Funktion der Zeit) geschah teils graphisch, teils rechnerisch.

Bezeichnet man mit n die Konzentration (Zahl in der Volumeneinheit) der Wasserstoffatome, mit N die der Wasserstoffmoleküle und mit t die Zeit, so kann man zunächst allgemein folgenden Ansatz machen:

$$-\frac{dn}{dt} = c_1 n + c_2 n^2 + c_3 n^3 .$$

c_1, c_2, c_3 sind Konstanten, die als Maß der Wahrscheinlichkeit angesehen werden können, daß die Konzentration der Wasserstoffatome abnimmt, und zwar: 1. durch Stöße eines Atoms z. B. auf die Gefäßwand (c_1), 2. durch Stöße zweier Atome aufeinander (c_2), 3. durch Stöße dreier Atome aufeinander (c_3). Dieser dritte Fall soll wegen seiner relativen Unwahrscheinlichkeit zunächst unberücksichtigt bleiben. Der erste Fall allein ergibt einen exponentiellen Abfall der Atomkonzentration; er ist für die Untersuchung der Reaktion $H + H = H_2$ uninteressant, da er im wesentlichen Wandreaktionen, Strömungs- und Diffusionswirkungen, die der Konzentration n proportional sind, umfaßt. Wesentlich für das vorliegende Problem ist das zweite Glied, d. h. die Größe der Konstanten c_2.

Eine Vereinigung von zwei Atomen ist nur dann möglich, wenn während der Stoßdauer ein dritter Stoßpartner (ein anderes Atom oder Molekül) hinzutritt, d. h. ein sogenannter Dreierstoß erfolgt. Dieser dritte Stoßpartner muß den notwendigen Energieausgleich bewirken[5]). Es ist nun die Frage, ob verschiedene Stoßteilnehmer die Reaktion verschieden beeinflussen und in welcher Weise. Daß überhaupt die Wasserstoffmolekülbildung im Dreierstoß vor sich geht, ist bereits früher zur Deutung der Tatsache herangezogen worden, daß atomarer Wasserstoff relativ sehr langlebig ist. Auch die quantitativen Untersuchungen der Reaktionsgeschwindigkeit bestätigen die Annahme der Dreierstöße. Starke Differenzen bestehen aber zwischen den Angaben über die Größe der Stoßdurchmesser, welche für die Stoßteilnehmer bei der Reaktion $H + H + X = H_2 + X$ wirksam sind (X = dritter Stoßpartner, im folgenden entweder H_2 oder He, Ne, Ar, Kr).

Das Auftreten der Dreierstöße muß sich entsprechend dem oben angegebenen Ansatz dadurch

---

[1]) Eine Zusammensstellung der Arbeiten bei W. Steiner, Zeitschr. f. phys. Chem. **15** (1932), 249.

[2]) Näheres in einer an anderer Stelle erfolgenden ausführlichen Veröffentlichung.

[3]) H. Senftleben u. O. Riechemeier, Ann. d. Phys. **6** (1930), 105.

[4]) G. Cario u. J. Franck, Zeitschr. f. Phys. **11** (1922), 161.

[5]) L. Boltzmann, Gastheorie Bd. II (1898) 186. — K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. Phys. **8** (1922) 132. — K. F. Bonhoeffer, Zeitschr. f. phys. Chem. **113** (1924) 199.

bemerkbar machen, daß die Konstante c_2 mit wachsendem Druck des als dritter Stoßpartner dienenden Gases ansteigt, und zwar um so stärker, je größer die Beeinflussung der Reaktion durch das Zusatzgas ist, d. h. je größer die wirksamen Stoßdurchmesser sind. — In den folgenden Tab. 1 und 2 sind die von uns gemessenen Werte von c_2 angegeben. Es handelt sich stets um Mittelwerte, welche eine Fehlergrenze von ungefähr 50 v. H. haben. Eine größere Genauigkeit war bisher nicht zu erzielen und ist vorläufig auch nicht erforderlich[6]). Für reinen Wasserstoff von 10 mm Druck ergab sich der Wert $c_2 = 1{,}5 \cdot 10^{-15}$. Die Änderung von c_2 beim Zusatz verschiedener Gase zeigt Tab. 1.

Tabelle 1

H_2: $p = 10$ mm; $c_2 = 1{,}5 \cdot 10^{-15}$

	Zusatzgas ($p = 20$ mm)				
	H_2	He	Ne	Ar	Kr
$c_2 \cdot 10^{15}$	1,4	1,3	2,3	3,4	7,7

Ein Anwachsen von c_2 durch den Gaszusatz ist bei Wasserstoff und Helium nicht festzustellen, wird aber bei den schwereren Edelgasen vom Neon an aufwärts bemerkbar. Wesentlich deutlicher tritt die Wirkung der Zusatzgase in Tab. 2 hervor, aus der auch außer beim He die zu erwartende Zunahme der Einwirkung mit zunehmendem Partialdruck der zugesetzten Gase klar hervorgeht.

Tabelle 2

H_2: $p = 10$ mm; $c_2 = 1{,}5 \cdot 10^{-15}$
Werte von $c_2 \cdot 10^{15}$:

Zusatzgase	Partialdruck in Millimetern		
	10	20	30
He	1,3	1,3	0,8
Ne	1,2	2,3	2,7
Ar	1,8	3,4	5,4
Kr	2,8	7,7	12,3

Wenn bei Wasserstoff und Helium keine Änderung von c_2 zu merken ist, so braucht dies nicht etwa so gedeutet zu werden, daß diese Gase als dritte Stoßpartner beim Dreierstoß nicht wirksam seien, sondern es weist nur darauf hin, daß für diese Reaktion ein kleinerer Stoßdurchmesser maßgebend ist als bei den schwereren Gasen, wodurch die Änderung von c_2 bei der augenblicklichen Meßgenauigkeit unmerkbar wird.

Die Berechnung der wirksamen Stoßdurchmesser ist auf verschiedenen Wegen denkbar. Genauer darauf einzugehen würde den Rahmen dieses Berichtes überschreiten. Die Berechnung und die Diskussion der Ergebnisse derselben soll in einer ausführlicheren Veröffentlichung geschehen. — Hier sei zusammenfassend gesagt, daß aus den angegebenen Werten der Konstanten c_2 für den Stoßdurchmesser der Wasserstoffatome bei der Reaktion sich Werte ergeben, die von der Größe des gaskinetischen (z. B. aus der inneren Reibung bestimmten) Durchmessers sind, solange als dritter Stoßpartner molekularer Wasserstoff oder ein leichtes Edelgas dient. Die Messungen mit den schwereren Edelgasen ergeben ein Anwachsen des fraglichen Stoßdurchmessers mit dem Atomgewicht des Edelgases bis zu Werten, die ungefähr doppelt so groß sind wie die auf gaskinetischem Wege ermittelten.

[6]) Bei der Berechnung der Stoßdurchmesser aus den Werten von c_2 gehen diese (vgl. z. B. H. Senftleben und O. Riechemeier, a. a. O.) nur mit gebrochenen Exponenten ein, so daß diese Durchmesser mit wesentlich kleineren Fehlern behaftet sind.

Zusammenfassung

Ergebnisse von Messungen der Vereinigungsgeschwindigkeit von Wasserstoffatomen zu Molekülen werden mitgeteilt. Besonders untersucht wurde der Einfluß des Druckes sowie des Zusatzes von Fremd-(Edel)-Gasen. Die Annahme, daß die Reaktion im Dreierstoß erfolgt, wird auch hier bestätigt. Dabei ergibt sich, daß die Wirksamkeit der als dritter Stoßpartner zugesetzten Gase verschieden ist; und zwar sind die schweren Edelgase (Ar und Kr) wesentlich wirksamer als H_2, He und Ne.

(Eingegangen am 4. Oktober 1934)

Die Einwirkung magnetischer Felder auf den Wärmestrom in Gasen

Von Hermann Senftleben und Joachim Pietzner, Breslau

Inhalt: Die Beeinflussung des Wärmeleitvermögens von Sauerstoff durch ein Magnetfeld ist von der Richtung zwischen Wärmestrom und Feld abhängig. Die Gesetzmäßigkeiten dieser Abhängigkeit werden untersucht.

Das Wärmeleitvermögen paramagnetischer Gase wird, wie aus früheren Untersuchungen[1]) hervorgeht, durch ein Magnetfeld beeinflußt, und zwar in dem Sinne, daß der Wärmestrom in einem solchen Gase durch die Einwirkung des Feldes herabgesetzt wird. Soweit es für das Folgende nötig ist, seien hier kurz die für diesen Effekt geltenden Gesetzmäßigkeiten zusammengestellt. Dabei ist unter Effekt die relative Verminderung des Wärmeleitvermögens (λ) im Magnetfeld ($\mathfrak{H}$) gemeint, also die Größe.

[1]) H. Senftleben, Phys. Zeitschr. **31** (1930), 961; H. Senftleben u. J. Pietzner, Ann. d. Phys. **16** (1933), 907.

$$\frac{\lambda\,(\text{mit Feld}) - \lambda\,(\text{ohne Feld})}{\lambda\,(\text{ohne Feld})} = \frac{\lambda\,(\mathfrak{H}) - \lambda\,(0)}{\lambda\,(0)} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda}.$$

Bei konstantem Druck steigt der Effekt mit wachsender Feldstärke zunächst quadratisch mit dieser an, dann linear und schwächer, bis er schließlich einen Sättigungswert erreicht. Variation des Druckes (p) bei konstanter Feldstärke zeigt in dem Intervall von 40 bis 760 mm Hg eine Abnahme des Effektes mit wachsendem Druck. Der Sättigungswert des Effektes besitzt für alle Drucke die gleiche Größe (sie beträgt ungefähr 1 v. H.); nur verschiebt sich entsprechend der erwähnten Druckabhängigkeit die Feldstärke, bei der die Sättigung eintritt, mit wachsendem Druck auch zu größeren Werten der Feldstärke. Die Ergebnisse der Messungen[2]) lassen sich z. T. in der Aussage zusammenfassen, daß die relative Änderung des Wärmeleitvermögens eine Funktion des Argumentes $\mathfrak{H}/p$ ist.

Die bisherigen Messungen wurden nach der Schleiermacherschen Methode ausgeführt unter Benutzung folgender Anordnung: In einem zylindrischen Glasgefäß ist axial ein elektrisch geheizter Platindraht ausgespannt, die von ihm ausgehenden Wärmestromlinien verlaufen also radial von dem Draht nach den Gefäßwänden. Das ganze Gefäß befindet sich derart zwischen den Polschuhen eines Magneten, daß der Draht parallel zu den magnetischen Kraftlinien verläuft, so daß der Wärmestrom also senkrecht von den Kraftlinien geschnitten wird. Für diesen Fall gelten alle oben angeführten Gesetzmäßigkeiten.

Schon in der ersten Veröffentlichung ist erwähnt, daß die Größe des Effektes durch die Stellung des Meßgefäßes relativ zum Magnetfeld beeinflußt wird. Die vorliegende Arbeit bezweckt nun die genauere Untersuchung der Frage, wie der Effekt von der Richtung zwischen dem Wärmestrom und den magnetischen Kraftlinien abhängt. — Die erste Voraussetzung für die Möglichkeit einer Messung der Richtungsabhängigkeit war die Herstellung einer Apparatur, in der ein homogener, nur in einer Richtung verlaufender Wärmestrom unter verschiedenen Winkeln zu den magnetischen Kraftlinien erzeugt werden konnte. Dies bot Schwierigkeiten in verschiedener Hinsicht, vor allem deshalb, weil die Empfindlichkeit der Anordnung nicht leiden durfte. Um die Stärke und auch die Homogenität des Feldes nicht herabzusetzen, mußte die Apparatur möglichst klein gehalten werden. Über die experimentellen Einzelheiten wird an anderer Stelle berichtet werden.

Zunächst wurden mit der neuen Apparatur die Messungen in der Weise angestellt, daß Wärmestrom und Feld senkrecht zueinander standen (Senkrechtstellung). Dann mußten sich dieselben Resultate ergeben, wie bei der oben beschriebenen Anordnung mit der einfachen Schleiermacherschen Methode. Dies war auch in der Tat der Fall, sowohl Größe wie Verlauf des Effektes waren die gleichen, wie sie eingangs angegeben worden sind.

Anders wurden die Ergebnisse, als das Meßgefäß so angeordnet wurde, daß Wärmestrom und Kraftlinien in gleicher Richtung lagen (Parallelstellung). Es ergab sich jetzt eine Verkleinerung der Absolutwerte des Effektes gegenüber der Senkrechtstellung. Dabei blieben aber die Gesetzmäßigkeiten dieses Paralleleffektes dieselben wie die des Senkrechteffektes. Es ergab sich auch hier wieder der zuerst quadratische, dann schwächere Anstieg mit der Feldstärke bis zur Sättigung, das Abnehmen mit wachsendem Druck und die Gültigkeit des $\mathfrak{H}/p$-Gesetzes innerhalb derselben Grenzen wie bei der Senkrechtstellung.

Um systematisch die Abhängigkeit des Effektes von dem Neigungswinkel zwischen Wärmestrom und

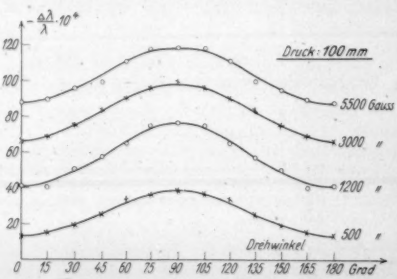


Abb. 1. Abhängigkeit des magnetischen Wärmeleitungseffekts von der Richtung zwischen Wärmestrom und Magnetfeld

Kraftlinien zu studieren, wurden z. B. Druck und Feldstärke konstant gehalten und der Neigungswinkel zwischen 0 und 90 Grad in Stufen von 15 Grad geändert. Die Ergebnisse sind für den Druck von 100 mm Hg in der Abbildung zusammengestellt.

Als Abszisse ist der Neigungswinkel, als Ordinate der Effekt aufgetragen. Die einzelnen Kurven gelten für verschiedene Werte der Feldstärke. Die Kurven zeigen deutlich das Ansteigen und Wiederabnehmen des Effektes beim Übergang von der Parallelstellung zur Senkrechtstellung und wieder zur Parallelstellung.

Die nähere Diskussion dieser Ergebnisse, vor allem auch der Resultate der Messungen bei verschiedenen Drucken, würde über den Rahmen dieses Berichtes hinausgehen und muß einer ausführlicheren Veröffentlichung vorbehalten bleiben. Hingewiesen sei nur darauf, daß sich gewisse Zusammenhänge zu zeigen scheinen mit den Gesetzmäßigkeiten, denen die magnetische Beeinflussung

[2]) Betreffs näherer Einzelheiten vgl. die Arbeit von H. Senftleben u. J. Pietzner, a. a. O.

der inneren Reibung durch ein Magnetfeld unterliegt[3]) und die möglicherweise auch die Einwirkung eines Magnetfeldes auf die Diffusion bestimmen[4]). Die Versuche werden nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

[3]) H. Engelhardt u. H. Sack, Phys. Zeitschr. **33** (1932), 724; und H. Sack, Leipziger Vorträge 1933, S. 25. In weitgehender Übereinstimmung mit diesen Resultaten stehen Versuche, die die Verfasser nach einer ganz andern Methode ausgeführt haben. M. Trautz u. E. Fröschel, Phys. Zeitschr. **33** (1932), 947.

[4]) H. Senftleben, Phys. Zeitschr. **34** (1933), 835. — Nach allen vorliegenden Ergebnissen erscheint eine Wirkung eines Magnetfeldes auf die spezifische Wärme paramagnetischer Gase nicht ausgeschlossen. Bisherige Versuche in dieser Richtung haben keinen Erfolg gehabt [T. Okamura, Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ. I. Bd. XXII (1933) 519], konnten auch einen solchen nicht haben, da die Fehlergrenzen der Messung ungefähr doppelt so groß waren wie der zu erwartende Einfluß des Feldes. — Es erscheint nicht unmöglich, durch Messungen der Schallgeschwindigkeit die Frage zu entscheiden.

(Eingegangen am 4. Oktober 1934)

Optische Anisotropie, Form und innere Beweglichkeit von organischen Molekülen

Von H. A. Stuart und H. Volkmann,
Königsberg i. Pr.

Inhalt: Die Kerrkonstanten normaler und verzweigter Kohlenwasserstoffe (Äthan, Propan . . . n-Dodekan). Optische Anisotropie der betreffenden Moleküle. Wirkung auf die Form der Moleküle.

Aus der Diskussion der Kerrkonstanten und des Depolarisationsgrades bei der molekularen Lichtzerstreuung haben wir versucht, Schlüsse auf die innere Beweglichkeit von Kohlenwasserstoffketten zu ziehen. Bekanntlich kann sich nach dem stereochemischen Prinzip von der freien Drehbarkeit jedes Atom oder jede Atomgruppe um die Richtung des Valenzstriches der einfachen Bindung als Achse drehen. So können danach z. B. im Äthan die beiden CH_3-Gruppen sich um die C–C-Achse drehen. Bereits beim Butan führt diese Drehbarkeit zu verschiedenen räumlichen Lagen der C-Atome bzw. der endständigen CH_3-Gruppe in bezug auf das restliche Molekül. Je länger das Molekül wird, um so mannigfacher und unübersichtlicher werden die nach dem Prinzip der freien Drehbarkeit möglichen Lagen. Soweit es sich um CH_3-Gruppen handelt, besitzt der Chemiker keine Möglichkeit, etwas über die Art der Drehbarkeit auszusagen, nämlich ob solche Gruppen gleichförmig oder ungleichförmig rotieren, oder ob bestimmte besonders stabile Gleichgewichtslagen vorhanden sind, um die nur noch Torsions- oder Drillungsschwingungen stattfinden. Dagegen sind in den letzten Jahren von physikalischer Seite eine Reihe von Methoden entwickelt worden, um die Verhältnisse bei der Drehbarkeit näher zu untersuchen. Den Physiker interessiert diese Frage vor allem auch deshalb, weil er aus der Art der Drehbarkeit auf die zwischen den einzelnen, nicht direkt gebundenen Atomen wirkenden Kräfte schließen kann. Bei unseren früheren Untersuchungen an Äthern und Ketonen[1]) konnten wir zeigen, daß die Kerrkonstante außerordentlich empfindlich gegen Änderungen der geometrischen Anordnung von CH_3-Gruppen ist und daher das gegebene Hilfsmittel zur Untersuchung der Drehbarkeit von Alkylen und zur Unterscheidung von isomeren Kohlenwasserstoffen darstellt, das zur Zeit an Empfindlichkeit von keiner anderen Methode erreicht wird.

Bei den Kohlenwasserstoffen, die uns hier beschäftigen, handelt es sich insbesondere um die Frage, ob bestimmte Konfigurationen, etwa die längsgestreckte Zickzackform oder eine möglichst geballte Form, bei der sich etwa das ganze Molekül spiralig aufwickelt, besonders stabil sind, oder ob im einzelnen Molekül nacheinander alle möglichen unübersichtlichen Zwischenformen realisiert sind, vgl. Abb. 6 und 7 des nachfolgenden Vortrages. Für die geballte Form besteht von vornherein eine gewisse Wahrscheinlichkeit, weil die Anziehungskräfte des Londonschen Dispersionseffekts eine Form begünstigen, bei der sich möglichst viele CH_2- und CH_3-Gruppen im Abstand des Minimums der potentiellen Energie berühren.

Ich möchte Ihnen nun heute über unsere bisherigen diesbezüglichen Ergebnisse berichten, die sich auf Messungen des elektrooptischen Kerreffekts an organischen Stoffen im Dampfzustande stützen. Die Kerrkonstante ist, wie ich jetzt nicht näher ausführen kann, direkt ein Maß für die sogenannte optische Anisotropie eines Moleküls, die wir in folgender Weise definieren:

$$\delta^2 = \frac{(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2}{[b_1 + b_2 + b_3]^2},$$

dabei sind b_1, b_2, b_3 die Hauptpolarisierbarkeiten, d. h. die vom elektrischen Felde Eins der einfallenden Lichtwelle in Richtung der drei Hauptachsen induzierten Momente. Zwischen dieser optischen Anisotropie und der geometrischen Struktur des betreffenden Moleküls besteht nun, wie wir in früheren Arbeiten[2]) zeigen konnten, ein ganz eindeutiger, oft quantitativer Zusammenhang, der es erlaubt, von der optischen Anisotropie auf die geometrische Form des Moleküls, d. h. auf die geometrische Anordnung der einzelnen Atome und Atomgruppen zu schließen. Für den vorliegenden Zweck genügt der Hinweis,

[1]) H. A. Stuart u. H. Volkmann, Ann. Phys. **18** (1933), 121.

[2]) Vgl. H. A. Stuart, Erg. exakt. Naturw. **10** (1931), 151; H. A. Stuart u. H. Volkmann, Zeitschr. f. Phys. **80** (1933), 107.

daß ceteris paribus die Anisotropie mit der geometrischen Unsymmetrie wächst. Zur Illustration ein paar Beispiele aus unseren Messungen. Sie sehen (Tab. 1), wie Propan infolge der Winkelung symmetrischer gebaut ist und eine viel kleinere Anisotropie wie Äthan besitzt. Ferner erkennen wir den bezeichnenden Unterschied zwischen Oktan und seinen Isomeren 3-Methylheptan und 2,2,4-Trimethylpentan. Eine besonders kleine optische Anisotropie besitzt das Zyklohexan, das besonders rundlich gebaut ist.

Tabelle 1

Molekül	Opt. Anisotropie $\delta^2 \cdot 10^2$	Form
Äthan	3,0	
Propan	1,6	
n-Oktan	2,6	
3-Methylheptan . . .	2,1	
2,2,4-Trimethylpentan	1,5	
Zyklohexan	0,86	und

Ich komme jetzt zur Reihe der normalen Kohlenwasserstoffe Pentan, Heptan usw. Würden die Moleküle langgestreckte ebene Zickzackketten bilden, so müßte δ^2 mit wachsender Kettenlänge, wie ich jetzt nicht näher begründen kann, stark ansteigen und bei sehr hohen Gliedern allmählich einem endlichen Grenzwert zustreben. Würden die Moleküle sich aufrollen, etwa Spiralen bilden, so müßte δ^2 immer kleiner werden. Betrachten wir jetzt die Reihe der

Tabelle 2

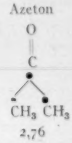
Stoff	$K \cdot 10^{15}$ bei 400° abs.	Meßtemperatur T abs.	$\delta^2 \cdot 10^2$
Äthan	0,39	297	3,0
Propan . . .	0,41	296	1,6
n-Pentan . .	1,42	353	2,3
n-Hexan . . .	2,33	383	2,6
n-Heptan . .	3,13	428	2,6
n-Oktan . . .	3,89	448	2,6
n-Dodekan . .	9,0	548	2,74

bis jetzt von uns gemessenen Kohlenwasserstoffe, so erkennen wir (vgl. Tab. 2), daß δ^2 praktisch konstant bleibt (ob der kleine Anstieg beim Dodekan reell ist, ist zweifelhaft, der Unterschied liegt gerade an der Grenze der Meßgenauigkeit). Die Moleküle bilden also sicher keine ebenen Zickzackketten und ebenso keine geballte Form, wie wir ursprünglich selbst erwartet hatten, da diese zu einer sehr viel kleineren Anisotropie führen würde, vergleiche Zyklohexan und das dem Oktan isomere Trimethylpentan. Daß δ^2 nicht ansteigt, zeigt, daß die Moleküle keine ebenen Zickzackketten bilden. Dieses Ergebnis ist auch insofern wichtig, als es beweist, daß eine von der bisherigen Systematik der van der Waalsschen- und Bindungskräfte noch nicht erfaßte, vom Azimut des Drehwinkels abhängige Kraft zwischen den einzelnen Bindungen, die zu einer gestreckten Form führen würde, nicht vorhanden ist.

Da die Anisotropie auch nicht abnimmt, folgt ferner, daß auch sehr geballte, kugelige Formen nicht besonders bevorzugt sind. Eine ganz rohe Abschätzung des Londonschen Dispersionseffekts führt zu einem Anziehungspotential zwischen je zwei CH_2-Gruppen von rund 200 cal/Mol. Das ist ein Energiebetrag von der Größenordnung der kinetischen Energie pro Freiheitsgrad. Man würde daher erwarten, daß bereits bei Zimmertemperatur und erst recht bei höheren Temperaturen die Moleküle sich entknäueln und wir in Wahrheit nur einen Mittelwert über alle möglichen unregelmäßigen Formen messen. Dies Ergebnis gilt natürlich nur für das freie Molekül; in Flüssigkeiten und erst recht in Kristallen sind die Moleküle infolge ihrer gegenseitigen Einwirkung gestreckt. Es ist durchaus denkbar, daß ein Molekül wie das Dodekan bei sehr tiefen Temperaturen tatsächlich Spiralform besitzt. Durch Untersuchungen der Elektronen- bzw. Röntgeninterferenzen am Dampfe bei verschiedenen Temperaturen ließe sich diese Vermutung prüfen.

Wir wollen jetzt an einigen Beispielen zeigen, daß es doch Fälle gibt, wo die Ketten sich merklich versteifen und die längsgestreckte Zickzackform häufiger wird. Das ist z. B. beim Einbau von polaren Gruppen der Fall.

Tabelle 3

Propan	Methyläther	Azeton
		
$\delta^2 =$ 2,58	2,65 ebene Moleküle	2,76
Pentan	Diäthyläther	Diäthylketon
$\delta^2 =$ 2,18 räumlich	4,37 vorwiegend gestreckt	5,5 noch mehr gestreckt

Betrachten wir die Reihen Propan–Azeton, Pentan–Diäthylketon (vgl. Tab. 3), so erkennen wir, daß die ähnlich gebauten Moleküle Propan–Methyläther–Azeton praktisch dieselbe Anisotropie besitzen; insbesondere erkennt man aus dem Vergleich

von Azeton und Propan, daß die C=O-Gruppe optisch zwei C–H-Bindungen ersetzt. Betrachten wir jetzt die nächste Reihe Pentan–Diäthylketon, so erkennen wir, daß die optische Anisotropie sehr stark ansteigt, die Moleküle werden also wesentlich gestreckter[3]), indem infolge des elektrostatischen Potentials zwischen der CH_3-Gruppe und dem negativen Sauerstoffatom die freie Drehbarkeit sehr stark eingeschränkt wird. Die nähere Diskussion, die sich auf die Werte der einzelnen Polarisierbarkeiten stützt, ergibt, wie wir[4]) schon früher gezeigt haben, daß nur noch kleine Drehschwingungen um die Lage I stattfinden.

Zusammenfassung

Die Kerrkonstanten von normalen und verzweigten Kohlenwasserstoffen werden im Dampfzustande gemessen und daraus die optische Anisotropie der betreffenden Moleküle bestimmt. Aus dem Verlauf der optischen Anisotropie folgt, daß die Moleküle im Dampfzustande keine gestreckten Zickzack-Ketten bilden. Ebenso läßt sich die möglichst geballte Form, bei der sich etwa das ganze Molekül spiralig aufwickelt, ausschließen. Die innermolekularen Kräfte sind also so gering, daß wir bereits bei Zimmertemperatur einen Mittelwert über die verschiedensten, wegen der freien Drehbarkeit möglichen Molekülformen messen. Aus den Messungen an Äthern und Ketonen folgt, daß beim Einbau von polaren Gruppen die Ketten sich merklich strecken.

[3]) Auf den Einbau der C—O- bzw. C=O-Bindung läßt sich dieser Anstieg nicht zurückführen, da er beim Methyläther und Azeton nicht auftritt.

[4]) H. A. Stuart, Zeitschr. f. Phys. **63** (1930), 533.

(Eingegangen am 28. September 1934)

Über neue Modelle zur Demonstration der richtigen Raumerfüllung der Moleküle[1])

Von H. A. Stuart, Königsberg i. Pr.

Inhalt: Neue Molekülmodelle, sogenannte Kalottenmodelle aus Holz bzw. aus Glas werden angegeben, die die Raumerfüllung der Moleküle besser als bisher wiedergeben und die sich besonders zum Studium der freien Drehbarkeit usw. bzw. zu Demonstrationszwecken eignen.

Das übliche Modell zur Veranschaulichung von Molekül- oder Kristallstrukturen, das Draht-Kugelmodell (vgl. Abb. 1), gibt lediglich die Lage der Atommittelpunkte, d. h. das Kerngerüst richtig wieder. Von der wirklichen Raumerfüllung gibt es dagegen ein völlig falsches Bild, da in Wirklichkeit die Atome und Ionen sich unmittelbar berühren. Man kann mit Hilfe eines solchen Modelles z. B. nicht verstehen, daß wegen der Verschiedenheit der Ionenradien Natriumchlorid und Cäsiumchlorid verschiedene Gitter bilden, indem beim NaCl jedes

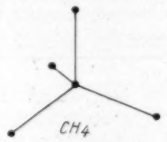


Abb. 1. Draht-Kugelmodell

Cl-Atom von 6 bzw. beim CsCl von 8 Alkaliionen umgeben ist. Die Verhältnisse in solchen Ionengittern, bzw. bei Ionenmolekülen kann man durch Kugelmodelle (vgl. Abb. 5) richtig wiedergeben, die

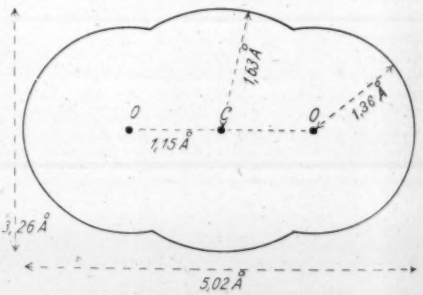


Abb. 2. Kalottenmodell
Kernabstände und Raumerfüllung richtig

Abb. 3. Kugelmodell
Kernabstände richtig, Raumerfüllung falsch

aus sich unmittelbar berührenden Kugeln aufgebaut sind. Die Radien der Atomkugeln sind so gewählt, daß sie das Verhältnis der Kernabstände richtig darstellen. Betrachten wir dagegen ein Molekülgitter oder ein homöopolares Molekül, so erhalten wir von der Raumerfüllung wieder nicht die richtige Vorstellung. Der Grund ist der, daß z. B. beim H_2 die

[1]) Die ausführliche Mitteilung mit Zahlenangaben erscheint demnächst in der Zeitschr. f. phys. Chem. B.

Mittelpunkte der H-Atome, wenn sie keine Bindung eingehen, sich bis auf etwa 3 ÅE nähern können (wenn die Kerne ursprünglich im Unendlichen ruhten), während sie im Falle, daß eine Bindung zustande kommt, einen Abstand von 0,75 ÅE einnehmen. Ein anderes Beispiel: Beim CO_2 zeigen die Kernabstände und die Radien der Wirkungssphäre[2]) der einzelnen Atome die in Abb. 2 angegebenen Abmessungen. Zum Vergleich ist in Abb. 3 das Kugelmodell des CO_2 wiedergegeben, das ein völlig falsches Bild der Raumerfüllung gibt.

Wenn man also die wahre Raumerfüllung bei homöopolaren Molekülen einigermaßen richtig wiedergeben will, muß man nach dem Vorgange Magats[3]) die Atome anstatt durch Kugeln durch Kalotten darstellen, also von den Kugeln, deren Radien die Wirkungssphäre richtig wiedergeben, Kappen abschneiden derart, daß Kernabstände und äußere Radien der Wirkungssphäre ins richtige Verhältnis kommen.

Das Kalottenmodell veranschaulicht sehr gut, wie bei der homöopolaren Bindung die einzelnen Atome ihre individuelle Existenz aufgeben und erst das

Abb. 4. Kalottenmodell Abb. 5. Kugelmodell Methan

ganze Molekül eine Einheit bildet. So existiert z. B. im Methan CH_4 (vgl. Abb. 5) das C-Atom nur noch als Rumpfgebilde, seine vier äußeren Elektronen gehören ja gleichzeitig mit zu je einem der vier gebundenen H-Atome. Das Kalottenmodell gibt also viel besser als das Kugelmodell die Edelgasähnlichkeit des CH_4 wieder (vgl. Abb. 4 und 5).

Bei allen Untersuchungen der freien Drehbarkeit, räumlichen Behinderung usw. sind solche Modelle mit den richtigen Wirkungsradien von großem Werte, da man mit ihrer Hilfe viele diesbezügliche Fragen bereits am Modell entscheiden kann. Wir zeigen in Abb. 6 und 7 ein Modell des Dodekan aus Holzkalotten, die zusammengesetzt und um die Valenzrichtungen gedreht werden können.

Stellt man solche Kalottenmodelle aus einem durchsichtigen Material, Zelluloid[4]) oder Glas, her und setzt innen ein Gerüst mit kleinen Kugeln ein, die die Atommittelpunkte wiedergeben, so kann man gleichzeitig die richtige Vorstellung von der Raum-

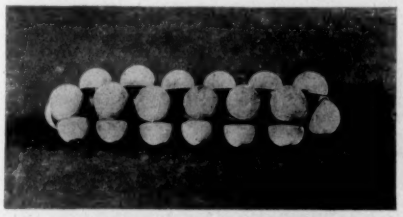


Abb. 6. Dodekan $C_{12}H_{26}$ gestreckt

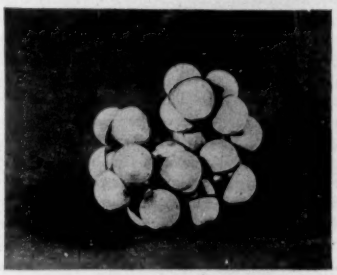


Abb. 7. Dodekan $C_{12}H_{26}$ aufgerollt

erfüllung und der Lage der Atomkerne vermitteln. Der durchsichtige äußere Körper stellt dann gewissermaßen die praktische Grenze der Elektronenhülle dar. Solche Modelle dürften sich besonders für Unterrichtszwecke eignen[5]).

[2]) Der Radius der Wirkungssphäre des O-Atomes ist so definiert: Die Radiensumme ist der Abstand, bis zu dem sich die Kerne zweier in verschiedenen CO_2-Molekülen gebundener O-Atome unter der Wirkung der Anziehungs- und Abstoßungskräfte nähern können, falls beide Moleküle im Unendlichen relativ zueinander ruhen. Die Wirkungssphäre entspricht also ungefähr der gaskinetischen Raumerfüllung.

[3]) M. Magat, Zeitschr. f. phys. Chem. **16** (1932), 1.

[4]) Die Zelluloidmodelle hat die Firma Karl Wollner, Nürnberg N, Fürther Str. 322, geliefert, der ich für ihre Mühe und ihr Entgegenkommen bei der Herstellung dieser aus dem Rahmen der üblichen Fabrikation herausfallenden Modelle ganz besonders danken möchte.

[5]) Die Firma Leybolds Nachf., Köln-Bayental, liefert 1. Demonstrationsmodelle des CO_2, H_2O und CH_4, wahlweise aus Zelluloid oder Glas, im Maßstab $1:2{,}5\cdot10^7$; 2. Kalotten der wichtigsten Atome aus Holz, aus denen jedes beliebige bewegliche Molekül aufgebaut werden kann, vgl. Abb. 4, 6 und 7.

(Eingegangen am 28. September 1934)

Eine neue Methode zur Erforschung photographisch-photochemischer Prozesse mit Hilfe des elektrooptischen Kerreffektes

Von A. Narath, Telefunken G.m.b.H., Berlin

(Mitteilung aus dem Arbeitsgebiet der Klangfilm G.m.b.H.)

Inhalt: I. Aufgaben und Methoden der photographischen Forschung. — II. Der Kerreffekt als Forschungsmittel in der Photographie. a) Die monochromatische Kennlinie der Kerrzelle. b) Die polychromatische Kennlinie der Kerrzelle. — III. Die Anwendung der neuen Methode auf verschiedene photographische Probleme. a) Die Verfolgung von Entwicklungsvorgängen. b) Die Deutung des Schwarzschildeffektes.

I. Aufgaben und Methoden der photographischen Forschung

Die photographische Forschung der letzten Jahre hat sich nach zwei Richtungen hin entwickelt, die sich vor allem durch die Wahl des Versuchsobjektes unterscheiden. Während man früher fast ausschließlich Untersuchungen an Emulsionsschichten anstellte, ist man neuerdings dazu übergegangen, physikalisch möglichst einfache Systeme auszuwählen, da die Vorgänge in den üblichen Emulsionen verwickelt und einer erfolgreichen Behandlung daher weniger zugänglich sind. Diese zweite Richtung der photographischen Forschung ist von Hilsch[1]), Pohl[1]) und Smekal[2]) eingeschlagen worden, die als Versuchsobjekte Einkristalle von Halogensilber oder Halogenalkali verwendeten. Mit diesen „Modellsubstanzen" ließen sich die Vorgänge, die sich bei der Belichtung des Kristalls und der Entstehung des latenten Bildes abspielen, genau verfolgen und wichtige Rückschlüsse auf die Verhältnisse bei gewöhnlichen photographischen Schichten ziehen. Wenn demgegenüber die andere Forschungsrichtung, bei welcher gewöhnliche Emulsionen als Versuchsobjekte dienten, weniger erfolgreich gewesen ist, so liegt dies nicht allein an der größeren Kompliziertheit des Versuchsobjektes, sondern auch an der natürlichen Grenze, die den hier angewandten Untersuchungsmethoden gesetzt ist. Im folgenden soll nun über eine Methode berichtet werden, die auch bei der Erforschung der in gewöhnlichen Emulsionen sich abspielenden Vorgänge erfolgreich anwendbar ist und geeignet erscheint, über manche bisher noch unaufgeklärte Effekte in der Photographie Aufschluß zu geben.

II. Der Kerreffekt als Forschungsmittel in der Photographie

Es handelt sich bei der neuen Methode um die Anwendung des elektrooptischen Kerreffektes, der in der Kerrzelle zur Lichtsteuerung für die Zwecke des Tonfilms und der Bildtelegraphie praktische Bedeutung erlangt hat. Bekanntlich läßt sich die konstante Intensität eines Lichtstromes mit Hilfe einer Kerrzelle zwischen Null und dem Maximalwert durch Veränderung der angelegten Spannung steuern. Bei gekreuzten Nicols besteht zwischen der Spannung e und der von der Kerrzelle durchgelassenen Intensität I eines konstanten Lichtstromes I_0 die einfache Beziehung[3])

$$I = I_0 \sin^2 \frac{\pi}{2} \left(\frac{e}{e_m} \right)^2 , \qquad (1)$$

in welcher e_m[4]) eine Konstante bedeutet (Abb. 1). Man kann also eine Intensitätsvariation in einfacher Weise dadurch vornehmen, daß man die

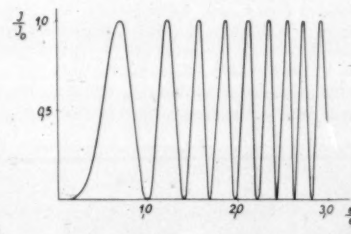


Abb. 1. Kerrzellenkennlinie für monochromatisches Licht

Spannung an einer Kerrzelle in bekannter Weise ändert. Damit hat man aber für photographische Untersuchungen einen stets reproduzierbaren Lichtmodulator, der den sonst üblichen Apparaten (Sektoren, Graukeilen) in vieler Hinsicht überlegen ist.

Von noch größerer Bedeutung ist jedoch eine zweite Eigenschaft dieser Anordnung. Der Kerreffekt besitzt bekanntlich Dispersion; eine Beziehung hierfür ist von Havelock[5]) aufgestellt worden, und es ergibt sich, daß die Größe e_m etwa proportional mit der Wellenlänge ansteigt. Da nur das Argument der quadratischen Sinusfunktion (1) geändert wird, bedeutet dies lediglich ein Auseinanderziehen der Kurvenäste mit zunehmender Wellenlänge. Wichtig ist jedenfalls die Tatsache, daß man aus dem Kurvenverlauf, z. B. aus der Lage des ersten Maximums, eindeutig auf die Wellenlänge des verwendeten Lichtes schließen kann. Für die photographische Forschung ergibt sich hieraus die Möglichkeit, über die Wellenlänge des bei der Bestrahlung einer photographischen Schicht

[1]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **64** (1930), 615; Gött. Nachr. math.-phys. Kl. (1930), 176; (1933), 406—419.

[2]) A. G. Smekal, Bericht 8. Int. Kongr. Phot. Dresden 1931. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1932, S. 34.

[3]) A. Narath, Zeitschr. f. techn. Phys. **13** (1932), 17.

[4]) e_m ist diejenige Spannung, welche dem ersten Umkehrpunkt der Kennlinie entspricht („Umkehrspannung").

[5]) T. H. Havelock, Proc. Roy. Soc. London **80** (1907), 33.

tatsächlich wirksam gewesenen Lichtes eine Aussage machen zu können. Diese Möglichkeit ist von besonderer Bedeutung bei allen Vorgängen, bei denen nicht monochromatisches Licht Verwendung findet oder wo es sich um die Frage der Additivität einzelner monochromatischer Strahlungen handelt. Für weißes Licht läßt sich unter Zugrundelegung des Havelockschen Gesetzes ebenfalls eine analytische Beziehung für die Lichtspannungskennlinie der Kerrzelle ableiten, auf die wir im folgenden noch näher eingehen werden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Methode eine quantitative Erfassung von folgenden, für die photographische Forschung wichtigen Größen ermöglicht: Intensität und Wellenlänge des wirksam gewesenen (aktinischen) Lichtes.

a) Die monochromatische Kennlinie der Kerrzelle

Für die Anwendung der elektrooptischen Methode auf photographische Probleme ist erstens die Frage wichtig, inwieweit die zugrunde liegenden Beziehungen Geltung haben, zweitens, ob die Kennlinien sich praktisch herstellen und exakt reproduzieren lassen. Während bisher lediglich der erste Kurvenast aufgenommen und mit der Theorie in Übereinstimmung gefunden wurde, handelte es sich jetzt darum, den Kurvenverlauf bis zu den höchsten Spannungswerten zu bestimmen. Es zeigte sich, daß die Hauptschwierigkeiten teils in der mangelhaften Konstanz der Lichtquelle und Photozelle, teils in der Beschaffenheit des zur Füllung der Kerrzellen benutzten Nitrobenzols lagen. Umfangreiche Vorversuche ergaben zunächst die Notwendigkeit, als Lichtempfänger eine Photozelle des K-Hydridtyps (Pz^1 der AEG.) zu verwenden, da die empfindlicheren Cäsium- oder Sperrschichtzellen nicht genügend konstant waren. Die Konstanz der Lichtquelle konnte in jedem Falle durch Konstanthaltung der Spannung bei Verwendung großer Vorwiderstände erreicht werden. Der erforderliche, außerordentlich hohe spezifische Widerstand des Nitrobenzols und die Durchschlagsfestigkeit sowie die Betriebssicherheit der Kerrzelle ist fast ausschließlich eine Frage des Feuchtigkeitsgehaltes. Es erwies sich eine vorsichtige dreimalige Destillation handelsüblichen Nitrobenzols als bestes Mittel zur Erzielung befriedigender Ergebnisse; fast ebenso wichtig ist aber auch die Vermeidung jeder Feuchtigkeit in der Kerrzelle selbst und beim Füllvorgang. Die Anordnung zur Aufnahme der Kerrzellenkennlinien bestand im einzelnen aus: Lichtquelle (Hg-Lampe mit Zeiss-Monochromatfilter A, B oder C, Na-Dampflampe), Kondensor, Kühlküvette, Kerrzelle (Spaltlänge 4 cm, Spaltbreite $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ cm, Spalttiefe $5 \cdot 10^{-1}$ cm), Photozelle (Pz^1), Spiegelgalvanometer (Hartmann & Braun, Type 158). Die optische Anordnung befand sich zur Konstanthaltung der Temperatur in einem abgeschlossenen Kasten.

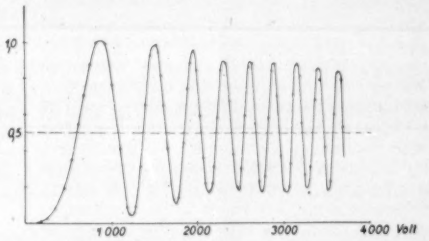


Abb. 2. Kerrzellenkennlinie aufgenommen mit Hg-Lampe, Monochromatfilter und Photozelle Pz^1 Nr. 1361
Zeiss Monochromatfilter C (blau)
Spaltbreite: 201 μ
Füllung: Nitrobenzol, 3 × destilliert

In Abb. 2 ist eine auf diese Weise aufgenommene Kerrzellenkennlinie für die blaue Hg-Linie (436 mμ) dargestellt. Bemerkenswert ist zunächst die Tatsache, daß es hier erstmalig gelungen ist, eine Kennlinie bis zum 9. Maximum aufzunehmen. Ein Vergleich mit der theoretischen Kennlinie (Abb. 1) ergibt jedoch einen prinzipiellen Unterschied: Die gemessenen Maxima erreichen nicht den Wert 1 und die Minima nicht den Wert Null, und zwar scheint ein mit wachsender Feldstärke sich vergrößernder Abfall einzutreten. Nimmt man mit den Filtern A und B die grüne (564 mμ) und gelbe (577 mμ) Kennlinie auf, so erhält man einen ganz ähnlichen Verlauf. Aus etwa 20 Kennlinien konnte festgestellt werden, daß das Absinken der Maxima und das Ansteigen der Minima symmetrisch zu einer Mittellinie erfolgt, die der relativen Intensität 1/2 entspricht. Wie im folgenden Abschnitt noch gezeigt werden wird,

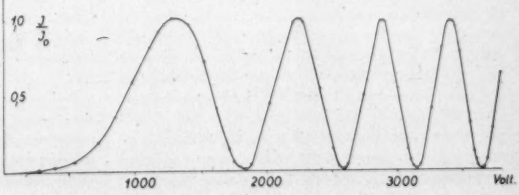


Abb. 3. Kerrzellenkennlinie aufgenommen mit Na-Lampe und Photozelle Pz^1 1937
Spaltbreite: 240 μ
Füllung: Nitrobenzol, 3 × destilliert

deutet dies auf das Vorhandensein eines kontinuierlichen Spektrums hin, das bei Hg-Dampflampen in der Tat bekannt ist.

Um nachzuweisen, daß der irreguläre Verlauf der gemessenen Kennlinie nur auf die mangelhafte Monochromasie der Lichtquelle zurückzuführen war, wurde mit einer Osram-Natriumdampflampe eine neue Kennlinie aufgenommen. Wie aus Abb. 3 hervorgeht, erreichen alle Maxima den Wert 1, alle Minima den Wert Null, und der Verlauf entspricht vollkommen der zu erwartenden Beziehung. Eine wichtige Schlußfolgerung kann aus dieser Kurve noch gezogen werden: Da bis zu den höchsten untersuchten Feldstärken die Maxima bzw. Minima den Wert 1 bzw. 0 besitzen, kann kein Dichroismus vorhanden sein. Nach diesem Effekt ist wiederholt gesucht worden, doch ließen die bisher angewandten Methoden eine eindeutige Entscheidung dieser Frage nicht zu[6]). Durch die gemessenen Kennlinien werden andererseits die von Kerr und Havelock aufgestellten Beziehungen voll bestätigt.

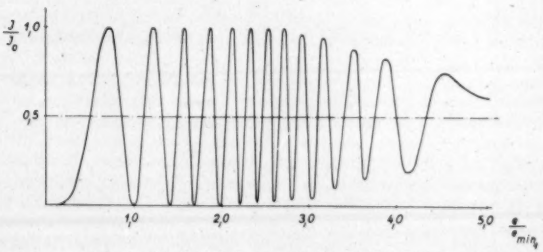


Abb. 4. Kerrzellenlinie für polychromatisches Licht Bandbreite: 10 mμ

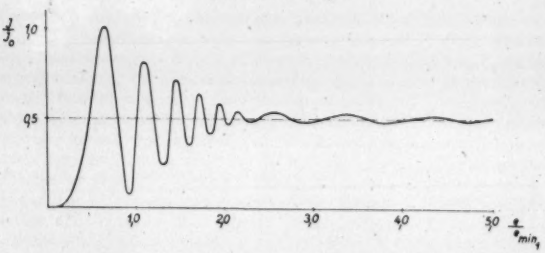


Abb. 5. Kerrzellenlinie für polychromatisches Licht Bandbreite: 120 mμ

b) Die polychromatische Kennlinie der Kerrzelle

Verwendet man für die Beleuchtung der Kerrzelle weißes (polychromatisches) Licht, so läßt sich unter Zugrundelegung des Havelockschen Gesetzes folgende analytische Beziehung herleiten[7]):

$$I = I_0 \left\{ \frac{1}{2} - \frac{\lambda_2}{2(\lambda_2 - \lambda_1)} \cos \pi \left(\frac{e}{e_{m_2}}\right)^2 + \frac{\lambda_1}{2(\lambda_2 - \lambda_1)} \cos \pi \left(\frac{e}{e_{m_1}}\right)^2 - \frac{\pi e^2}{c_2^2\, 2(\lambda_2 - \lambda_1)} \left[Si\, \pi \left(\frac{e}{e_{m_2}}\right)^2 - Si\, \pi \left(\frac{e}{e_{m_1}}\right)^2 \right] - A \right\} \quad (2)$$

Si bedeutet den Integralsinus, e_{m_1} und e_{m_2} sind die den Wellenlängen λ_1 bzw. λ_2 entsprechenden Umkehrspannungen, c_2 und A Konstante. Für $e = \infty$ wird

$$I = \frac{I_0}{2},$$

d. h. die Kennlinie verläuft symmetrisch zur Mittellinie und nähert sich mit wachsender Feldstärke dem Wert 1/2 (vgl. oben). Je breiter der Streifen im kontinuierlichen Spektrum ist, desto rascher wird der Wert 1/2 erreicht. In den Abb. 4 und 5 sind Kennlinien dargestellt, die für eine Bandbreite von 10 bzw. 120 mμ berechnet wurden. Experimentell ließen sich solche Kennlinien verifizieren, wie an anderer Stelle gezeigt werden konnte[8]). Aus der Form kann man in jedem Fall auf die wirksam gewesene Bandbreite schließen (vorausgesetzt, daß das kontinuierliche Spektrum eine einigermaßen gleichmäßige Intensitätsverteilung zeigt).

Gerade für die Behandlung photographischer Probleme ist die Frage nach den aktinischen Bestandteilen eines Strahlengemisches von besonderer Bedeutung, da ein additives Verhalten bei photographischen Emulsionen kaum zu erwarten ist.

III. Die Anwendung der Methode auf verschiedene photographische Probleme

Ersetzt man in der beschriebenen Anordnung die Photozelle durch die photographische Schicht, so erhält man photographische Kerrzellenkennlinien; man trägt die in irgendeinem Densitometer gemessenen Schwärzungswerte (S) gegen die Kerrzellenspannungen auf; da nun $I = \varphi(e)$ bekannt ist, kann man aus der gemessenen Funktion $S = \psi(e)$ unmittelbar die Abhängigkeit $S = f(I)$ berechnen,

[6]) H. I. v. d. Bijl u. G. Szivessy, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **13** (1913), 151.

[7]) A. Narath, Kinotechnik **16** (1934), 96.

[8]) a. a. O. S. 116.

d. h. man kann aus den photographischen Kerrzellenkennlinien die Schwärzungskurve der betreffenden Schicht ermitteln. Da ein ausgedehnter Bereich der Schwärzungskurve geradlinig ist, hat man zur Charakterisierung der gesamten Kurve die Steilheit dieses geradlinigen Teiles gewählt (Gamma). Die Gammawerte lassen sich am einfachsten aus dem ersten ansteigenden Ast der Kennlinie entnehmen, da man hier mit relativ kleinen Spannungen auskommt und dabei eine Intensitätsvariation von Null bis zum Maximalwert erhält.

Im folgenden soll auf zwei Anwendungsbeispiele der Methode hingewiesen werden, die wichtige Aufschlüsse über die bei der Belichtung photographischer Schichten sich abspielenden Vorgänge ergaben[9]).

a) Die Verfolgung von Entwicklungsvorgängen

Bei der Aufnahme von photographischen Kerrzellenkennlinien auf Agfa-Tf 3-Film, die verschieden lange entwickelt worden waren, ergab sich eine Verschiebung der Kennlinien in dem Sinne, daß mit zunehmender Entwicklungszeit der erste Umkehrpunkt sich nach höheren Feldstärken hin verlagerte. Es konnte hieraus geschlossen werden, daß mit zunehmender Entwicklungsdauer immer mehr gelbempfindliche Körner reduziert werden, und es ließ sich auf diese Weise der ganze Entwicklungsprozeß gewissermaßen topographisch verfolgen, da die stark gelb angefärbte Emulsionsschicht wie ein Filter wirkte, so daß bei Bestrahlung mit weißem Licht an der Oberfläche vorwiegend blaue Strahlen einwirkten, während in der Tiefe der Anteil der gelben Strahlen immer mehr zunahm. Es ist dies ein schönes Beispiel für die Anwendungsmöglichkeiten der Methode. Mit Hilfe des Dispersionseffektes läßt sich ein Vorgang verfolgen, der mit der Dispersion selbst gar nichts zu tun hat; die Wellenlängenabhängigkeit ist gewissermaßen nur die Sonde, mit welcher man das Verhalten im Innern der Schicht untersucht.

b) Die Deutung des Schwarzschildeffekts

Eine andere Anwendung fand die Methode bei der Untersuchung des Schwarzschildeffekts. Es konnte gezeigt werden, daß bei Einwirkung sehr hoher Intensitäten die zu einer bestimmten Schwärzung führende Exposition deswegen größer sein muß als bei kleineren Intensitäten (gleicher Exposition), weil im ersten Falle die photochemische Veränderung vorwiegend in der Oberfläche lokalisiert ist. Der Beweis konnte mit Hilfe der Wellenlängenabhängigkeit des Gammawertes (vgl. oben) erbracht werden. Es ist bekannt, daß der Gammawert mit wachsender Wellenlänge zunimmt. Hat man nun eine Schicht, die in der Oberfläche beispielsweise blauempfindlich, in der Tiefe gelbempfindlich ist, so muß bei Einstrahlung von weißem Licht der Gammawert verschieden sein, je nachdem, ob die photochemische Zersetzung nur in der Oberflächenschicht oder auch in den darunter liegenden Schichten stattgefunden hat. Die Messung photographischer Kerrzellenlinien von Agfa-Tf 3-Film ergab nun, daß bei großer Belichtungsintensität das Gamma kleiner war als bei geringer Intensität (gleiche Exposition vorausgesetzt), und daß bei Agfa-Pankine G-Film die Verhältnisse gerade umgekehrt waren. Diese beiden Filmsorten sind aber in bezug auf ihre Empfindlichkeit auch konträr. Tf 3-Film ist in der Oberfläche vorwiegend blau, in der Tiefe gelbempfindlich, Pankine G in der Oberfläche gelbempfindlicher als in der Tiefe. Es ist daher der Schluß berechtigt, daß die Abweichungen von der Reziprozitätsregel einfach auf einem Oberflächeneffekt beruhen. Die Wellenlängenabhängigkeit des Gammawertes ist dabei die Sonde, mit der man die Stelle der photochemischen Zersetzung lokalisieren kann. Weshalb das Licht bei großen Intensitäten nur in der Oberflächenschicht wirksam wird, ist eine zweite, zunächst noch offene Frage. Man kann an eine Art Raumladung der bei der Photolyse frei werdenden Elektronen denken, es besteht aber auch die Möglichkeit, daß die Grenzschicht Emulsion–Luft von Einfluß ist. Eine Bestätigung der entwickelten Ansichten ist noch in der Tatsache zu erblicken, daß bei Röntgenstrahlen ein Schwarzschildeffekt nicht auftritt und daß diese die photographische Schicht in ihrer Gesamtheit schwärzen, während bei der Einwirkung von Licht stets ein Abfall der photochemischen Zersetzung von der Oberfläche der Schicht nach tieferen Zonen hin vorhanden ist.

Zusammenfassung

1. Eine Methode wird beschrieben, die unter Verwendung des elektrooptischen Kerreffekts für die Erforschung photographischer Vorgänge besonders geeignet ist. Durch Aufnahme photographischer Lichtspannungskennlinien der Kerrzelle gelingt es, quantitative Aussagen über Intensität und Wellenlänge des aktinischen Lichtes zu machen.

2. Die Lichtspannungskennlinie der Kerrzelle für monochromatisches Licht (436 mμ) konnte bis zum 9. Maximum aufgenommen werden. Die Kennlinie weicht infolge Überlagerung eines kontinuierlichen Spektrums von der theoretischen ab; bei Verwendung einer Na-Dampflampe wurde dagegen volle Übereinstimmung mit der Theorie gefunden.

3. Aus der mit der Na-Dampflampe gemessenen Kennlinie geht hervor, daß bis zu den höchsten Feldstärken (etwa $2 \cdot 10^5$ Volt/cm) Dichroismus nicht auftritt.

4. Für polychromatisches Licht lassen sich die Kennlinien berechnen. Für eine Streifenbreite von 10 bzw. 120 mμ eines kontinuierlichen Spek-

[9]) A. Narath, Zeitschr. f. wiss. Phot. **1934**, Heft 7.

trums konstanter Intensität wurden die Kennlinien berechnet. Bei hohen Feldstärken nähern sie sich um so schneller dem Wert 1/2, je breiter der Streifen ist.

5. Aus photographisch aufgenommenen Lichtspannungskennlinien lassen sich wichtige Rückschlüsse auf die Intensität, Intensitätsabstufung und Wellenlänge, bzw. den optischen Schwerpunkt des aktinischen Lichtes ziehen. Als Beispiele werden angeführt die Verfolgung des Entwicklungsvorganges mit Hilfe der Wellenlängenabhängigkeit des Kerreffektes und die Deutung des Schwarzschildeffektes als Oberflächeneffekt mit Hilfe der Wellenlängenabhängigkeit des Gammawertes.

(Eingegangen am 6. Oktober 1934)

Untersuchungen an Ultrastrahlungskorpuskeln

Von H. Kulenkampff, München

Inhalt: Ergebnisse. — I. Absorber zwischen den Zählrohren. — II. Absorber über den Zählrohren.

Im Rahmen von Untersuchungen über Ultrastrahlungskorpuskeln, die wir im letzten Jahre aufgenommen haben, hat Herr H. Maass Koinzidenzmessungen mit 2 vertikal übereinanderliegenden (Abstand 210 mm) Zählrohren ausgeführt und die Abnahme der Koinzidenzzahl durch Absorberschichten zwischen beiden bzw. oberhalb der Zählrohre bestimmt[1]). Im ersten Fall erhält man im wesentlichen (d. h. abgesehen von komplizierteren Fällen der Entstehung von Koinzidenzen) das Durchdringungsvermögen der Korpuskeln, während im zweiten zusätzliche Koinzidenzen durch eine im Absorber erzeugte sekundäre Korpuskularstrahlung auftreten können. Derartige Messungen sind bekanntlich schon von anderer Seite, insbesondere von Rossi[2]), ausgeführt worden; die Erweiterung besteht demgegenüber einerseits in systematischer Variation der Absorberdicke, andererseits in der Ausdehnung zu größeren Schichtdicken. Als Absorber diente dabei Eisen.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messung zeigt Abb. 1. Für jeden Meßpunkt sind im Durchschnitt 2800 Koinzidenzen gezählt worden; die Grenzen der statistischen Fehler sind in der Abbildung durch die vertikalen Striche angegeben.

I. Absorber zwischen den Zählrohren (Kurve *a*); es seien hier nur drei Punkte hervorgehoben:

1. Der Kurvenverlauf zeigt einen stetigen Abfall mit wachsender Absorberdicke. Hieraus ist zu schließen, daß die Energieverteilung der Korpuskeln über den erfaßten Bereich kontinuierlich ist, und zwar mit wesentlich größerer Sicherheit, als dies das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial (Nebelkammeraufnahmen) über die magnetische Ablenkbarkeit festzustellen gestattet.

2. Zahlenmäßig ist ein Vergleich mit der magnetisch bestimmten Energieverteilung durchzuführen, wenn man eine Beziehung zwischen Reichweite und Energie hat. Hierfür folgt aus der Theorie von Heisenberg[3]) nach einer Rechnung von Flügge[4]), daß z. B. Elektronen mit einer Energie von $3{,}5 \cdot 10^8$ Volt eine Reichweite von 15 cm Fe haben. Einerseits ergeben nun die magnetischen Messungen, und zwar übereinstimmend nach Kunze[5]) und nach Millikan und seinen Mitarbeitern[6]), daß 67 v. H. der Korpuskeln eine Energie $> 3{,}5 \cdot 10^8$ Volt besitzen. Andererseits zeigt Abb. 1, daß hinter 15 cm Fe die Koinzidenzzahl auf 64 v. H. sinkt, d. h. daß 64 v. H. der Korpuskeln eine Reichweite $>$ 15 cm Fe haben.

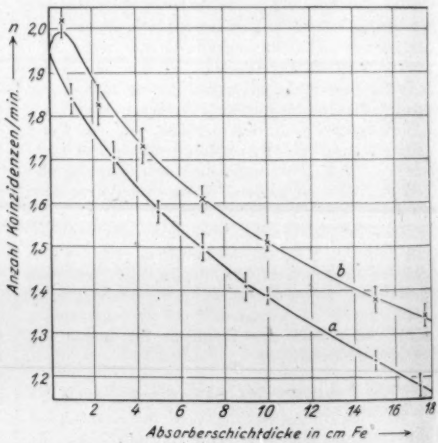


Abb. 1. Abnahme der Koinzidenzzahl durch Absorption in Eisen. a) Absorber zwischen den Zählrohren, b) Absorber über den Zählrohren

3. Diese gute Übereinstimmung gestattet den Schluß, daß — sofern nicht auf andere Weise entstehende Koinzidenzen einen wesentlichen Beitrag

[1]) Eine ausführliche Veröffentlichung der Ergebnisse von H. Maass, vgl. Phys. Zeitschr. **35** (1934) 858.

[2]) B. Rossi, Zeitschr. f. Phys. **68** (1931), 64.

[3]) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **13** (1932), 430.

[4]) S. Flügge, Zeitschr. f. Phys. **85** (1933), 692.

[5]) P. Kunze, Zeitschr. f. Phys. **83** (1933), 1. Die positiven Korpuskeln sind bei obiger Angabe sämtlich als Positronen gewertet.

[6]) C. D. Anderson, R. A. Millikan, S. Neddermeyer u. W. Pickering, Phys. Rev. **45** (1934), 352.

liefern — die Schwächung der Korpuskularstrahlen überwiegend durch allmähliche Energieverluste erfolgt und daß echte Absorptionsprozesse (Erzeugung von Bremsstrahlung) nur eine untergeordnete Rolle spielen.

II. Absorber über den Zählrohren (Kurve *b*) Die mit dieser Anordnung gemessene Kurve liegt durchweg oberhalb der Kurve *a*, wie dies zu erwarten und dem Sinne nach aus anderen Messungen bekannt ist. Die Differenz der Kurven *b* und *a* ist als ausgezogene Kurve in Abb. 2 gezeichnet; diese stellt also die im Absorber sekundär erzeugte Korpuskularstrahlung dar. Sie zeigt den ebenfalls bereits bekannten Buckel bei geringen Absorberdicken; neu ist jedoch, daß sie weiterhin nicht stetig abfällt, sondern oberhalb etwa 10 cm Fe wiederum ansteigt.

Abb. 2. Differenzkurve *b*—*a* nach Abb. 1 und Zerlegung in Anteil der Garben (—·—·—) und Anteil der durch γ-Strahlung ausgelösten Korpuskeln (------)

Der Charakter dieser Kurve zeigt offensichtlich, daß sie aus zwei Anteilen zusammenzusetzen ist:

1. Der erste Buckel ist der Auslösung von Garben, eventuell auch von Sekundärelektronen (durch primäre Korpuskeln) im Absorber zuzuschreiben. Diese Prozesse allein würden etwa den strichpunktiert gezeichneten Verlauf mit gleichmäßigem Abfall gegen größere Dicken erwarten lassen.

2. Der verbleibende Anteil (gestrichelte Kurve) zeigt einen gleichmäßigen Anstieg bis zur größten gemessenen Absorberdicke; über die Art des Anstiegs ist leider bisher nichts Genaueres auszusagen, da durch die Fehlergrenzen der Einzelmessungen die Bestimmung der Differenzkurve zu unsicher ist. Als Ursache dieses Anteils kommen Garben oder Sekundärelektronen entsprechend (d. h. etwa 10 mal) größerer Reichweite mit großer Wahrscheinlichkeit nicht in Betracht, wohl aber eine γ-Strahlungskomponente der Ultrastrahlung, die im Absorber durch Streuprozesse Comptonelektronen, wahrscheinlich aber häufiger durch Kernprozesse Photoelektronen oder Elektronenzwillinge erzeugt. Diese Annahme ist mit den Meßergebnissen in jeder Beziehung verträglich. Sie dürfte dies auch sein mit Ergebnissen von Ackemann[7]) und Hummel[8]), die mit zwei horizontal nebeneinanderliegenden Zählrohren einen ähnlichen Anstieg fanden; hierbei können dann allerdings nur Elektronenzwillinge Koinzidenzen bewirken.

Die Existenz einer γ-Strahlungskomponente ist — auch bei korpuskularem Charakter der primären Ultrastrahlung — jedenfalls zu erwarten, unbeschadet des oben hervorgehobenen, wahrscheinlich nicht sehr großen Nutzeffektes der Bremsstrahlungserzeugung. Es ist zu hoffen, daß die in Angriff genommene Fortführung und Erweiterung der Versuche mit Mehrfachkoinzidenzen genauere Aufschlüsse hierüber liefern wird.

(Eingegangen am 7. Oktober 1934)

[7]) M. Ackemann, Naturwiss. **22** (1934), 169.
[8]) J. N. Hummel, Naturwiss. **22** ((1934), 170.

Das Auflösungsvermögen bei der Koinzidenzregistrierung mit hintereinander geschalteten Zählrohren

Von J. N. Hummel, Göttingen

In einer früheren Arbeit[1]) ist ein Verfahren beschrieben worden, die Anzahl der Koinzidenzimpulse, die in mehreren Geiger-Müllerschen Zählrohren durch durchdringende Strahlen ausgelöst werden, zu messen. Die Zähler sind hierzu in ein und demselben Stromkreis in der Weise hintereinander geschaltet, daß durch den Gesamtkreis ein geschlossener Strom nur dann fließen kann, wenn sämtliche Zähler gleichzeitig durch innere Entladungen leitend überbrückt werden. Für die Güte der Anordnung ist natürlich ihr Auflösungsvermögen entscheidend, über das damals nicht berichtet wurde.

Das Auflösungsvermögen bzw. die wirksame Dauer der einzelnen Entladungsstöße ist in der beschriebenen Anordnung gleichbedeutend mit der Entladungszeit der Zähler, d. h. mit der Zeit, während der ein Zähler durch eine einfache Entladung leitend überbrückt wird. Und diese Zeit der leitenden Überbrückung ist bei gleichbleibenden Zählerkapazitäten und gleichbleibenden Ableitungswiderständen nur von der inneren Beschaffenheit der Zähler und nicht von sonstigen äußeren Schaltelementen des elektrischen Kreises abhängig.

Es zeigt sich nun, daß das Auflösungsvermögen der Apparatur nicht irgendwie bestimmt ist, sondern schon bei ähnlichen Zählerpaaren in weiten Grenzen schwankt und mehr noch bei Verwendung von offenbar verschieden beschaffenen Zählerpaaren. Der bemerkenswert starke Wechsel in der Anzahl zufälliger Koinzidenzen ist auch dann zu beobachten, wenn die einzelnen Zählerexemplare die gleiche An-

[1]) J. N. Hummel, Eine neue Methode der selbsttätigen Koinzidenzzählung, Zeitschr. f. Phys. **70**, Nr. 11/12 (1931) 765—781.

zahl einfacher Impulse aufweisen. Dieses Verhalten der Anordnung macht es möglich, durch die Herstellungsweise der Zählerpaare das Auflösungsvermögen zu beeinflussen.

Die Anzahl und Verteilung der zufälligen Koinzidenzen regelte sich übrigens nicht allein nach statistischen Gesetzen, sondern hing noch von der Häufigkeit der Koinzidenzen überhaupt ab insofern, als jede einzelne Koinzidenz das Auftreten neuer begünstigte. Diese kausale Verknüpfung der Koinzidenzimpulse untereinander ergab sich zunächst schon aus ihrer Verteilung, die unverhältnismäßig viel kurz aufeinanderfolgende Koinzidenzen aufwies. Sie konnte aber auch in der Weise deutlich demonstriert werden, daß durch das Heranbringen eines Radiumpräparates die Zahl der zufälligen Koinzidenzen vorübergehend erheblich gesteigert wurde. Dann zeigte sich nach Fortnahme des Präparates eine Nachwirkung der intensiven Zählertätigkeit, indem die Zahl der zufälligen Koinzidenzen zunächst noch etwas höher blieb als vor seinem Heranbringen. Eine Regeneration des Zählerpaares erfolgte allerdings schon nach wenigen Minuten, doch lehrt der Versuch, daß die Zähler durch Koinzidenzimpulse vorübergehend sensibilisiert werden können.

Sowohl die Anzahl der zufälligen Koinzidenzen wie auch die Stärke ihrer Nachwirkung hängen wie gesagt von der Beschaffenheit der Zähler ab. Ein besonders starker Einfluß auf die Arbeitsweise der Anordnung konnte nun durch die Art des Füllgases der Zähler erreicht werden. Neben gewöhnlicher Luft gelangten Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure zur Verwendung. Es handelte sich um handelsübliche, in Preßbomben erhältliche Gase, die entweder in unverändertem Zustande in die Zähler eingefüllt oder vorher durch ein Trockenmittel geführt waren. Man erhält dann ein von der Gasart abhängiges Auflösungsvermögen, das besonders gut bei Sauerstoff und Kohlensäure ist. Während die wirksame Dauer der einzelnen Entladungsstöße bei gewöhnlicher Luft immer über $3 \cdot 10^{-3}$ Sek. im Mittel lag, konnte sie durch Einfüllen von Sauerstoff und Kohlensäure in günstigen Fällen auf $1 \cdot 10^{-4}$ Sek. im Mittel herabgedrückt werden. Gleichzeitig mit der Verbesserung des Auflösungsvermögens lockerte sich die kausale Verknüpfung der Koinzidenzen miteinander, so daß durch geeignete Wahl des Füllgases ein technisch brauchbares Gerät zur Koinzidenzzählung zu erhalten ist.

Die Gründe für die wechselnde Zahl der zufälligen Koinzidenzen bei verschiedenen Zählerpaaren können nur in der verschiedenen Dauer der einzelnen Entladungen gesucht werden, da die Anzahl der einfachen Entladungsstöße keine Änderung zu erfahren braucht. Deshalb vermag uns auch die benutzte Schaltweise eine Eigenart der Zähler zu offenbaren, die aus Zahl und Verteilung der Impulse beim Arbeiten mit nur einem Zähler nicht hervorzugehen braucht.

Um die Abhängigkeit der Arbeitsweise der Meßanordnung von ihrer Vorgeschichte verstehen zu können, muß man annehmen, daß die Zähler durch jede Entladung vorübergehend mehr oder weniger „verdorben" werden, indem sie eine unerwünschte Neigung sowohl zur Eigenerregung als auch zu einer Verlängerung der Entladungsdauer zeigen. Und zwar werden sie offenbar um so stärker verdorben, je länger eine Entladung andauert. Da nun Koinzidenzimpulse in dieser Schaltung gegenüber einfachen Entladungen wegen der Aufladung des zugeschalteten Kondensators langandauernde Entladungen darstellen, führen sie auch zu einer Verlängerung der folgenden Entladungen. Sie steigern damit aber die Wahrscheinlichkeit dafür, daß zufällige Koinzidenzen auftreten, wodurch es zu einer Häufung voneinander abhängiger Koinzidenzen kommen kann.

Zu einer Aufdeckung der gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Gasart und Entladungsdauer liegt noch zu wenig Material vor. Nach den bisherigen Versuchen ist das Auflösungsvermögen um so besser, je höher unter sonst gleichen Bedingungen die Einsatzspannung ist, je stärker also das elektrische Feld im Zähler ist. Eine gewisse Rolle können auch Verunreinigungen der Gase oder ihr Feuchtigkeitsgehalt spielen, doch sind hierdurch allein die erheblichen Unterschiede im Auflösungsvermögen kaum zu erklären.

Dienten die Versuche ursprünglich lediglich dem Zweck, eine technisch einwandfreie Registrierung systematischer Koinzidenzimpulse mit hintereinander geschalteten Zählern zu ermöglichen, so erwies sich umgekehrt eine derartige Versuchsanordnung durch Abzählen der zufälligen Koinzidenzen auch als ein Mittel für die Untersuchung der Arbeitsweise der Zähler. Die bei wechselnder Zählerbeschaffenheit vergleichsweise großen Schwankungen in der Zahl der zufälligen Koinzidenzen macht deren Anzahl zu einem weit schärferen Kennzeichen für die Eigenart der Zähler, als es die Zahlen der einfachen Impulse sind. Die Unterschiede zwischen den einzelnen verschieden beschaffenen, obwohl gleich dimensionierten Zählertypen prägen sich in der Anzahl der zufälligen Koinzidenzen sehr stark aus. Es ist deshalb anzunehmen, daß man in der angegebenen Schaltung ein neues Hilfsmittel besitzt, das uns weitere Einblicke in die Bedeutung der Gasfüllung, des Elektrodenmaterials und der Behandlung der Elektroden für die Arbeitsweise der Zähler gewährt.

Zusammenfassung

Bei der Koinzidenzregistrierung mit hintereinandergeschalteten Zählern hängt das Auflösungsvermögen bei gleichbleibenden Zählerkapazitäten

und Ableitungswiderständen von der inneren Zählerbeschaffenheit ab. Die Abzählung der zufälligen Koinzidenzen gibt über die Dauer der einfachen Entladungsstöße Auskunft. Die wirksame Dauer der einzelnen Impulse geht bei gewöhnlicher Luft nicht unter $3 \cdot 10^{-3}$ sec herunter, kann aber durch Wahl geeigneter Gase auf $1 \cdot 10^{-4}$ sec herabgesetzt werden.

Göttingen, Geophysikalisches Institut.

(Eingegangen am 28. September 1934)

Versuche mit Positronen[1])

Von E. Rupp, Berlin-Reinickendorf

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG)

(Hierzu Tafel XII)

Inhalt: Einleitung. — 1. Eine künstliche Quelle für Positronen. 2. Nebelspuraufnahmen im Magnetfeld. 3. e/m-Bestimmung. 4. Versuchsröhre zur Trennung der Positronen von den Elektronen gleicher Energie. 5. Vergebliche Versuche zur Beugung der Positronen. 6. Absorption. 7. Geschwindigkeitsverluste. 8. Auslösung von Röntgenstrahlen. 9. Hinweis auf weitere Versuche. — Zusammenfassung.

Einleitung

Der Vortrag handelt über Versuche mit künstlich erzeugten Positronen, die vor etwa einem Jahre in Angriff genommen wurden. Die Versuche zerfallen in 2 Gruppen[1]): Entstehung der Positronen und ihre Eigenschaften, besonders in Wechselwirkung mit Materie. Im Rahmen dieses Vortrages wird auf die erstgenannte Gruppe nicht näher eingegangen und im wesentlichen die Ergebnisse der letzteren gebracht.

Diese Ergebnisse berühren sich häufig mit denen anderer Forscher. Hier ist besonders J. Thibaud[2]) zu nennen. Doch werden bei unseren Versuchen vollkommen abweichende Verfahren benutzt.

1. Eine künstliche Quelle für Positronen

Nach vielen Vorversuchen wurde die folgende künstliche Positronenquelle entwickelt: Wasserstoff-Kanalstrahlen großer Stromstärke, die in 2 Stufen auf einige hunderttausend Volt beschleunigt werden, treffen auf Lithium auf. Hier entstehen α-Strahlen des Lithiums. Die dünne Lithiumschicht befindet sich im Innern einer halbkugelförmigen Aluminiumfolie. In dieser Aluminiumschicht lösen die α-Strahlen Positronen aus. Die Halbkugelform wurde deswegen gewählt, um die vom Lithium nach allen Seiten wegfliegenden α-Teilchen besser auszunutzen. An Stelle von Al wurde häufig auch AlN verwendet. In diesem Fall kommt zur Positronenemission aus Al noch die reiche Emission aus Stickstoff hinzu. Die Ausbeute zwischen dem primären Protonenstrom und dem Positronenstrom beträgt $10^{14} \ldots 10^{13} : 1$.

2. Nebelspuraufnahmen im Magnetfeld

Zum ersten qualitativen Nachweis der Positronen diente eine Nebelkammer, die sich in einem Magnetfeld befand zur Trennung der Elektronen von den Positronen. Abb. 1 (Tafel XII) zeigt eine derartige Aufnahme bei 400 kV und 0,5 mA. Die Strahlquelle befindet sich etwa 5 mm unterhalb des unteren Bildrandes. Von dort gehen einige kräftige Bahnspuren von H-Strahlen aus. Schwächere Bahnspuren, die entgegengesetzt dem Uhrzeigersinn gekrümmt sind, gehören zu Positronen; die im Uhrzeigersinn gekrümmten zu Elektronen. Aus der Krümmung kann man die Geschwindigkeit der Positronen berechnen. Man findet, daß sehr viele Positronen im Geschwindigkeitsgebiet von 800 . . . 1000 kV vorkommen.

Durch eine dünne Glimmerfolie kann man die H-Strahlen abhalten, so daß nur Positronen und Elektronenspuren auftreten. Das ist in Abb. 2 (Tafel XII) geschehen. Der primäre Protonenstrom betrug 1 mA, die Strahlgeschwindigkeit 400 kV.

3. e/m-Bestimmung

Zur Erforschung der Eigenschaften der Positronen wurde als nächste Untersuchung eine e/m-Bestimmung durchgeführt. Die Versuchsanordnung hierzu zeigt Abb. 3. Die von dem Al-Fenster nach allen Seiten wegfliegenden Positronen

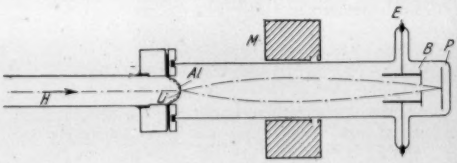


Abb. 3. Schema der Versuchsanordnung zur e/m-Bestimmung und zur Trennung der Positronen von den Elektronen gleicher Geschwindigkeit (nicht maßstäblich)

und Elektronen werden durch die abbildende Magnetspule M gebündelt. Positronen eines bestimmten Geschwindigkeitsbereiches fliegen durch die Blende B und werden auf der photographischen Platte P abgebildet. Dasselbe gilt für die Elektronen, wobei zunächst noch nicht gesagt ist, ob die Geschwindigkeitsbereiche für beide Teilchen dieselben sind. Nun wird an die Kondensatorplatten E eine elektrische Spannung angelegt. Die Positronen werden dadurch nach der einen Seite abgelenkt, die Elektronen nach der andern. Der ursprüngliche

[1]) Die ausführliche Veröffentlichung erscheint in der Zeitschr. f. Phys.

[2]) J. Thibaud, Phys. Rev. **45** (1934), 781.

Fleck auf der photographischen Platte spaltet also in 2 Flecke auf. Da das magnetische und das elektrische Feld zueinander senkrecht stehen, ist die Ablenkung der Flecke ein unmittelbares Maß für e/m und für die Strahlgeschwindigkeit. Bei gleicher Ablenkung für Positronen wie für Elektronen hat e/m denselben Wert, und die Geschwindigkeitsbereiche sind dieselben für beide Teilchen.

Abb. 4 (Tafel XII) zeigt eine Aufnahme des ursprünglichen Flecks mit Positronen und Elektronen. Wird erst ohne elektrisches Feld an E belichtet und dann eine Spannung von etwa 6000 Volt angelegt, so erhält man zu dem ursprünglichen Fleck noch zwei neue[3]). Der schwache obere Fleck auf Abb. 5 (Tafel XII) rührt von Elektronen her, der starke untere Fleck von Positronen. Eine erste Betrachtung lehrt, daß die Ablenkung für Positronen dieselbe ist wie für Elektronen. Die e/m-Werte beider Teilchen können also nicht sehr verschieden sein.

Nun zu dem Ergebnis der genauen Vermessung der Ablenkungsflecke. Man kann dabei einmal auf die Mitte der Flecke einstellen und erhält dann e/m für den Mittelwert der Geschwindigkeitsbereiche. Oder man kann auf die Innenränder der Abbildungsflecke einstellen, was der Höchstgeschwindigkeit beider Teilchen entspricht. Schließlich wird noch die Spannung am Kondensator E umgepolt, um Fehler geometrischen Ursprungs zu eliminieren. Als Mittel aus allen Messungen erhält man dann

$$\left(\frac{e}{m}\right)_p = \left[0{,}95 \pm 0{,}05\right]\left(\frac{e}{m}\right)_e$$

für Positronen und Elektronen von 800 kV.

Die Diracsche Theorie läßt den Wert 1 erwarten. Hiermit ist unser Wert innerhalb der Fehlergrenzen in Übereinstimmung.

4. Versuchsröhre zur Trennung der Positronen von den Elektronen gleicher Energie

Die Versuchsanordnung zur e/m-Bestimmung kann dazu Verwendung finden, die Positronen von den Elektronen gleicher Geschwindigkeit zu trennen und mit beiden Teilchen vergleichende Versuche durchzuführen. An Stelle der photographischen Platte P wird am Ort des abgelenkten Fleckes eine Blende b angebracht. Bei angeschaltetem elektrischen und magnetischen Feld fliegen die Positronen durch diese Blende und können in einem Raum dahinter weiter untersucht werden. Je nach der Stärke sowohl des magnetischen wie des elektrischen Feldes kann man verschiedene Strahlgeschwindigkeiten durch die Blende b aussondern. Will man Vergleichsmessungen zwischen Elektronen und Positronen ausführen, so braucht man nur das elektrische Feld an E umzupolen und man erhält statt Positronen Elektronen des gleichen Geschwindigkeitsbereiches.

5. Vergebliche Versuche zur Beugung der Positronen

Wenn e/m für Positronen und Elektronen innerhalb der Versuchsfehler denselben Wert hat, so ist damit noch nicht eindeutig die Ladung e selber oder die Masse m bekannt. Eine Methode zur unmittelbaren e-Bestimmung dürfte für Positronen schwierig zu finden sein. Eine m-Bestimmung hingegen kann man versuchen durch Aufnahme von Beugungserscheinungen mit Positronen. Gemäß der Gleichung $\lambda = \frac{h}{m\,v}$ sind bei gleicher Masse m der Teilchen gleiche Beugungserscheinungen zu erwarten, wenn man eine dünne Metallfolie einmal mit Positronen und dann mit Elektronen gleicher Geschwindigkeit v durchstrahlt. Das Ergebnis solcher Versuche ist folgendes: Wurden Elektronen von 800 kV durch Al- oder Au-Folien hindurchgeschossen, so wurden drei verhältnismäßig breite Beugungsringe beobachtet, die den bekannten Indices $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{8}$, $\sqrt{11}$ entsprechen. Die Ringe sind verwaschen, da mit einer weiten Blende (0,3 mm) und nicht ganz monochromatischen Strahlen gearbeitet wurde. Wurden nun Positronen derselben Geschwindigkeit durch die gleichen Folien geschossen, so trat lediglich eine kontinuierliche Schwärzung auf, ohne eine Andeutung diskreter Ringe. Hätte die Ringintensität etwa 5 v. H. des Untergrunds betragen, so hätten sich die Ringe noch deutlich abgehoben, auch wenn sie sehr verwaschen sind. Man kann das in bezug auf die Beugung der Positronen negative Ergebnis auch so ausdrücken: Das Verhältnis der elastisch gestreuten zu den unelastisch gestreuten Teilchen ist für Positronen merklich kleiner (schätzungsweise um eine Zehnerpotenz) als für Elektronen der gleichen Geschwindigkeit.

6. Absorption

Von den Versuchen über die Wechselwirkung der Positronen mit Materie seien hier drei Probleme herausgegriffen:

a) Absorption. b) Geschwindigkeitsverluste. c) Auslösung von Röntgenstrahlen.

Zur Intensitätsmessung der Positronen sei vorausgeschickt, daß Thibaud und Dupré la Tour nachgewiesen haben, daß bei photographischen Aufnahmen für Positronen dieselben Schwärzungsgesetze gelten wie für Elektronen. Die Schwärzung S ist proportional zur auftreffenden Positronenmenge. Dieses Ergebnis wird hier zur photographischen Intensitätsmessung der absorbierten Positronen übernommen.

[3]) Daß diese Flecke kleiner sind als der ursprüngliche liegt an der Ausblendung durch B.

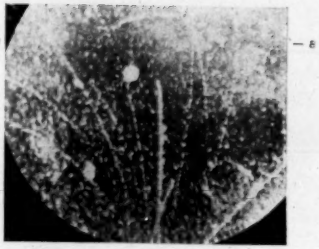


Abb. 1

Abb. 2

Nebelspuren der Positronen aus Al

Abb. 1. H-Strahlen und Positronen } Ferner einige Elektronen
Abb. 2. Positronen allein } Primäre Protonen 400 kV

Abb. 4. Ursprünglicher Fleck von Positronen und Elektronen

Abb. 5. Ursprünglicher Fleck 0, abgelenkter Fleck unten Positronen $+\varepsilon$, abgelenkter Fleck oben Elektronen $-\varepsilon$

Abb. 4 und 5. e/m-Bestimmung mit Positronen aus Al (800 kV)

Die Versuchsanordnung zur Absorptionsmessung war folgendermaßen: Durch das elektrische Feld an E umgebogen, gelangen die Positronen durch eine Blende b von 3 mm Durchmesser. Die Intensität der Positronen unmittelbar hinter der Blende ist auf einer Kreisfläche von etwa 2,5 mm Durchmesser sehr gut konstant. In diese Fläche werden vier Metallfolien verschiedener Dicke hineingebracht. In 0,5 mm Abstand hinter den Folien befindet sich der photographische Film. Die vier Metallfolien sind in Streifen geschnitten und nebeneinander gelegt. Die Längsseiten laufen parallel zur Geschwindigkeitsverteilung. Photometriert man also senkrecht zur Achse der Geschwindigkeitsverteilung, so bezieht sich diese Intensitätsmessung auf eine bestimmte Strahlgeschwindigkeit. Schwankungen des primären Protonenstromes bedingen proportionale Schwankungen des Positronenstromes auf der ganzen Kreisfläche, so daß dadurch keine Fehler entstehen können.

Die Absorption erfolgt nach einem Exponentialgesetz, wie aus der geraden Linie bei halblogarithmischer Darstellung hervorgeht. Die Kurve für Elektronen fällt schneller ab als die für Positronen.

Für die Massenabsorptionskoeffizienten α/ϱ wurden die folgenden Werte (in cm^{-1}) gefunden, gültig für Positronen und für Elektronen von 800 kV[4]).

	Al	Cu	Au
Positronen	4,8	5,4	6,0
Elektronen	5,5	6,8	8,2

Die Fehler dürften $\pm$ 10 v. H. betragen.

Die Absorption der Positronen ist also in erster Näherung massenproportional gerade so wie die der Elektronen. Die Absorptionskoeffizienten der Positronen sind aber bis 30 v. H. kleiner als die der Elektronen. Diese Abweichungen liegen außerhalb der Fehlergrenzen der Versuche. Der Elementarvorgang der Absorption dürfte für Positronen anders als für Elektronen sein.

7. Geschwindigkeitsverluste

Abweichungen im Verhalten der Positronen gegenüber den Elektronen findet man auch bei der Messung der Geschwindigkeitsverluste. Die Versuchsanordnung ist aus der folgenden Abb. 6 zu ersehen: Die Positronen eines bestimmten Geschwindigkeitsbereiches treten durch die Blende b_1 aus, während die Elektronen desselben Bereiches durch b_2 austreten. Positronen und Elektronen werden durch ein Magnetfeld M' umgebogen und auf dem Film P abgebildet[5]). Ohne Metallfolien auf den Blenden b_1 und b_2 erhält man die Primärgeschwindigkeit der Teilchen. Mit Metallfolien erleiden die Teilchen Geschwindigkeitsverluste, die man leicht ermitteln kann. Man findet für dV/dx

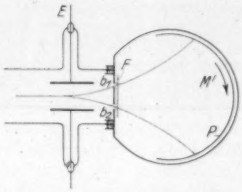


Abb. 6. Versuchsanordnung zur Messung der Geschwindigkeitsverluste

an Al von 0,02 cm Dicke folgende Werte, wenn man dV in kV und x in Zentimeter mißt.

Primärgeschwindigkeit ...	300	500	800 kV	dV/dx
Positronen	5800	6300	7200	
Elektronen	5200	5600	5800	

Die Fehler sind wiederum $\pm$ 10 v. H.

Mit wachsender Geschwindigkeit nimmt also dV/dx zu, für Positronen etwas stärker als für Elektronen. Die Werte von dV/dx für Positronen sind größer als für Elektronen gleicher Energie. Dieses letztere Ergebnis ist sehr bemerkenswert. Denn bei der Absorption fanden wir die Absorptionskoeffizienten für Positronen kleiner als für Elektronen. Hier ist es umgekehrt, dV/dx ist größer. Die größeren Geschwindigkeitsverluste dürften die Ursache sein für die stärkere unelastische Streuung der Positronen gegenüber Elektronen, wie in den negativen Beugungsversuchen zum Ausdruck kam.

8. Auslösung von Röntgenstrahlen

Wichtige Ergebnisse wurden bei der Erregung einer Röntgenstrahlung durch Positronen erhalten. Die Versuchsanordnung hierzu zeigt die Abb. 7.

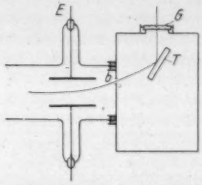


Abb. 7. Versuchsanordnung zur Auslösung von Röntgenstrahlen

Die Positronen treffen durch die Blende b auf das Metallblech T auf, das als „Antikathode" dient. Von hier aus treten die Röntgenstrahlen durch ein Glasfenster G und durch die Metallwand um das Glasfenster G in Luft aus. In einer Entfernung von 10 cm ist ein Geiger-Müller-Zählrohr

[4]) Thibaud findet für nicht monochromatische Positronen $\alpha/\varrho = 8$—10.

[5]) Ähnlich wie bei der Anordnung Abb. 3 können auch hier Fehler geometrischen Ursprungs durch Umpolen an E eliminiert werden.

aufgestellt. Macht man erst einen Leerversuch bei laufendem primären Protonenstrom, aber ohne das magnetische Feld der abbildenden Spule einzuschalten, und darauf einen zweiten Versuch mit Positronen bzw. mit Elektronen, so kann man aus der Differenz der Zählrohrausschläge den Anteil der Röntgenstrahlen ermitteln, die von T ausgehen. Schiebt man Bleifolien zwischen das Fenster G und das Zählrohr ein, so läßt sich der Absorptionskoeffizient für Röntgenstrahlen messen.

Solche Versuche zur Bestimmung des Massenabsorptionskoeffizienten sind in den Abb. 8 und 9 dargestellt. Als Antikathode wurde Goldblech benutzt, als Absorptionsfilter Bleibleche. Die Absorptionskurven beziehen sich auf zwei Geschwindigkeiten 800 kV und 300 kV.

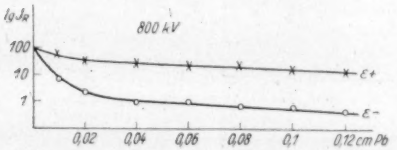


Abb. 8. Für Positronen ε^+ und Elektronen ε^- von 800 kV

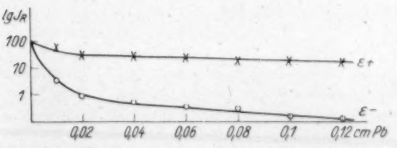


Abb. 9. Für Positronen ε^+ und Elektronen ε^- von 300 kV

Abb. 8 u. 9. Absorptionskurven der an Gold ausgelösten Röntgenstrahlen. Bleifilter

Sieht man zunächst vom ersten Abfall bei kleinen Dicken ab, so erkennt man das folgende bemerkenswerte Ergebnis: Die Absorptionskurven der Röntgenstrahlen mit Positronen und Elektronen von 800 kV laufen nahezu parallel. Die Absorptionskoeffizienten sind also nicht sehr verschieden. Anders jedoch für Positronen und Elektronen bei 300 kV. Die Absorptionskurve der Röntgenstrahlen mit Positronen zeigt ebenfalls nahezu denselben Verlauf wie bei 800 kV. Der Absorptionskoeffizient ist also trotz der verschiedenen auslösenden Positronengeschwindigkeit nahe derselbe. Anders aber für Elektronen von 300 kV. Hier fällt die Kurve deutlich stärker ab als für Positronen derselben Geschwindigkeit und als für Elektronen von 800 kV. Der erste Abfall bei kleinen Dicken zeigt an, daß die Strahlung nicht homogen ist. Sie ist für Elektronen weniger homogen als für Positronen.

Ermittelt man aus dem geradlinigen Kurventeil bei noch größeren Dicken die Massenabsorptionskoeffizienten μ/ϱ der Röntgenstrahlung, so findet man für Bleifilter

mit Positronen von 300 und von 800 kV	$\mu/\varrho =$	0,15 cm^{-1}
mit Elektronen von 800 kV		0,22
mit Elektronen von 300 kV	etwa	1,8

Die Härte der Röntgenstrahlung, die von Positronen ausgelöst wird, ist also innerhalb der Versuchsfehler unabhängig von der Geschwindigkeit der auslösenden Positronen im Gegensatz zur Röntgenstrahlung mit Elektronen.

Bei diesen Versuchen wurde Gold als Antikathode benutzt. Verwendet man an Stelle von Au die folgenden Stoffe: Graphit, Cu, Ag, Steinsalz, Bleiglanz, so findet man mit Positronen stets dieselbe Röntgenstrahlung, die an allen diesen Stoffen durch den gleichen Massenabsorptionskoeffizienten $\frac{\mu}{\varrho} = 0{,}18 \pm 0{,}08\ cm^{-1}$ gekennzeichnet ist[6]). Diese Strahlung ist also nicht durch die stoffliche Zusammensetzung der Antikathode bedingt, sondern sie ist ein Charakteristikum der Positronen. Es ist sehr wohl möglich, daß sie mit der von Dirac vermuteten Strahlung identisch ist, die bei der Vernichtung eines Positrons und eines Elektrons entsteht.

Die weiteren Versuche beschäftigten sich mit der Frage nach der Anzahl der ausgelösten Röntgenquanten mit Positronen verglichen mit Elektronen. Die Antikathode war wieder ein Goldblech. Die weichen Röntgenstrahlen wurden durch 0,1 cm Blei abgefiltert. Die Messungen mit dem Zählrohr führten zu dem folgenden Resultat:

Auf 1000 Röntgenquanten, die mit Positronen von 800 kV an Au ausgelöst wurden, kamen etwa 1,8 bis 2,2 Röntgenquanten, die von den Elektronen der gleichen Energie ausgelöst wurden. Nun war die Positronenmenge etwa 12 ± 1 mal größer als die Elektronenmenge, wie durch Schwärzungsmessungen festgestellt wurde[7]). Auf gleiche auslösende Mengen bezogen kommen also auf 1000 Röntgenquanten mit Positronen 20 bis 28 Röntgenquanten mit Elektronen. Bei unserer Versuchsanordnung werden demnach durch Positronen 35- bis 50mal mehr Röntgenquanten ausgelöst als durch dieselbe Elektronenmenge.

Nun haben wir vorhin gesehen, daß die mittlere Härte der Röntgenstrahlen bei 800 kV für Elektronen nicht viel kleiner ist als die für Positronen. In diesem speziellen Fall sind die Ausschläge des Zählrohrs unmittelbar der Ausbeute an Röntgenstrahlen proportional. Der Absolutwert der Aus-

[6]) Thibaud findet an Pt $\mu/\varrho = 0{,}20$ und schließt daraus auf eine Röntgenenergie von 500 kV.

[7]) Wir beziehen uns dabei auf das Ergebnis von Thibaud und Dupré la Tour, daß für Positronen dasselbe Schwärzungsgesetz gilt wie für Elektronen.

beute an Röntgenstrahlen ist also mit Positronen von 800 kV 35- bis 50 mal größer als mit Elektronen. Wäre diese Ausbeute für Elektronen bekannt, so könnten für Positronen unmittelbare Angaben über die Anzahl der Röntgenquanten pro Positron gemacht werden.

Extrapoliert man die bekannte Gleichung[8]) für die Röntgenausbeute $\eta = 0{,}8 \cdot 10^{-6} Z U$ (Z = Ordnungszahl = 79 in unserem Fall, U = Spannung in kV), auf Elektronen von 800 kV, so findet man für Positronen eine Ausbeute von 170 bis 250 v. H. Dieses Ergebnis ist verträglich mit dem bereits von Thibaud gezogenen Schluß, daß durch je ein Positron zwei Röntgenquanten ausgelöst werden.

9. Hinweis auf weitere Versuche

Dieser Vortrag bringt nur einen Ausschnitt aus den Versuchsergebnissen. So war es nicht möglich, auf die Ladungsbestimmung der Positronen, auf Sekundärstrahlung und auf die Probleme der künstlichen Radioaktivität einzugehen. Alle diese Versuche ließen sich mit der künstlichen Positronenquelle Li–Al bzw. Li–AlN durchführen. Wenn es gelingt, noch bessere Positronenquellen zu erschließen, dann werden wir die Ähnlichkeiten und die Verschiedenheiten der Positronen und Elektronen bald überblicken können. Vielleicht sind dann auch technische Anwendungen nicht mehr allzu fern.

Zusammenfassung

Durch Beschießung von Li, das in dünner Schicht eine Al-Folie bedeckt, mit schnellen Protonen wird eine künstliche Quelle für Positronen entwickelt. Die Positronen werden durch Nebelspuraufnahmen in einem Magnetfeld nachgewiesen. e/m für Positronen wird mit einem neuen Versuchsverfahren zu $(0{,}95 \pm 0{,}05)\, e/m$ für Elektronen gefunden. Obwohl mit Elektronen von 800 kV Beugungsaufnahmen an Al- und Au-Folien gelingen, erfahren Positronen der gleichen Geschwindigkeit lediglich eine kontinuierliche Streuung. Die Absorptionskoeffizienten von Positronen und Elektronen (800 kV) werden für Al, Cu und Au gemessen. Ebenso werden die Geschwindigkeitsverluste an Al für verschiedene Strahlgeschwindigkeiten bestimmt. Positronen erregen in allen untersuchten Stoffen eine ziemlich monochromatische Röntgenstrahlung, gekennzeichnet durch einen Massenabsorptionskoeffizienten $\frac{\mu}{\varrho} = 0{,}18 \pm 0{,}08\ \mathrm{cm}^{-1}$. Die Ausbeute an dieser Strahlung ist außerordentlich hoch, so kommen auf ein absorbiertes Positron etwa zwei Röntgenquanten.

[8]) Vgl. O. Klemperer, Einführung in die Elektronik. 1933, S. 263. Sie ist nur bis 100 kV geprüft.

(Eingegangen am 2. Oktober 1934)

Elektronenoptische Abbildungen mit lichtelektrisch ausgelösten Elektronen

Von J. Pohl, Berlin-Reinickendorf

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG)

(Hierzu Tafel XIII)

Inhalt: 1. Versuchsanordnung. — 2. Photoelektronenbild und Lichtbild. — 3. Untersuchung der Feinstruktur der lichtelektrischen Empfindlichkeit. — Zusammenfassung.

Nachdem gezeigt worden war, daß kalte Kathoden sich mit lichtelektrisch ausgelösten Elektronen abbilden lassen[1]), ist jetzt diese Methode zur Untersuchung verschiedener photoelektrisch emittierender Objekte benutzt worden, worüber hier berichtet werden soll.

1. Versuchsanordnung

Die benutzte Versuchsanordnung ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Die Kathode K befindet sich innerhalb des Anodenzylinders A, dessen der

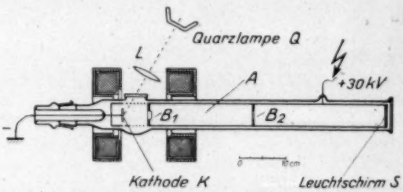


Abb. 1. Magnetische Elektronenmikroskop zur Untersuchung von Photokathoden

Kathode gegenüberliegendes Ende den hochempfindlichen Leuchtschirm S trägt. Zur Auslösung der Elektronen wird der Quecksilberbogen der Quarzlampe Q mit Hilfe der Quarzlinse L auf die Kathode projiziert[2]). Durch Anwendung der Blenden B_1 und B_2 und Schwärzen der Innenwand des Anodenzylinders gelang es, das Streulicht und im Anodenzylinder reflektierte Elektronen weitgehend unwirksam zu machen. Zur elektronenoptischen Abbildung dienen teilweise eisengekapselte Spulen nach Gábor, Knoll, Ruska.

Mit einer überlasteten Quarzquecksilberbogenlampe (92 Volt, 3,3 Amp.) erzielt man ohne Schwierigkeit bei Schwermetallen eine spezifische Emission von 10^{-7} bis 10^{-6} Amp./cm². Dem entspricht bei einer erwünschten 100fachen elektronenoptischen Vergrößerung der Kathode 10^{-11} bis 10^{-10} Amp./cm² auf dem Leuchtschirm. Um bei diesen geringen Elektronenintensitäten ein genügend helles Bild zu erzielen, erwies es sich als erforderlich, die Elek-

[1]) E. Brüche, Zeitschr. f. Phys. **86** (1933), 448; vgl. auch M. Knoll u. E. Ruska, Zeitschr. f. Phys. **78** (1932), 318.

[2]) Im allgemeinen wurde mit ungefiltertem Licht gearbeitet.

tronen mit mindestens 30 kV zu beschleunigen[3]). Wollte man zu stärkeren Vergrößerungen übergehen, so muß man entweder mit noch höheren Spannungen arbeiten oder die Beleuchtungsstärke der Kathode weiter steigern[4]).

Zur Prüfung der Apparatur werden wir eine Metallfläche örtlich gleicher lichtelektrischer Empfindlichkeit abbilden. Wir werden erwarten, daß das Lichtbild und das Photoelektronenbild geometrisch gleichartig sind. Die Abb. 2 (Tafel XIII) zeigt einen solchen Vergleich an einer gegossenen Zinkkathode. Die Kathode war zuvor poliert, geätzt und nach gründlichem Spülen in Alkohol und raschem Trocknen in einer kräftigen Entladung in Edelgas mittels Kathodenzerstäubung gesäubert worden. Wir sehen, daß die Ätzfugen, Gußblasen und andere Einzelheiten auf beiden Bildern im allgemeinen gleichartig wiedergegeben werden.

2. Photoelektronenbild und Lichtbild

Mit der so geprüften Apparatur wollen wir nun Oberflächen abbilden, bei denen nebeneinander Stellen verschiedener lichtelektrischer Empfindlichkeit vorhanden sind. Wir haben so die Möglichkeit, die Emissionsfähigkeit verschiedener Stoffe unmittelbar zu vergleichen, wobei dieser Vergleich unter denselben Versuchsbedingungen erfolgt. Als Beispiel möge die Abb. 3 (Tafel XIII) dienen, bei der eine Messingkathode abgebildet ist, in die verschiedene Metalle eingelegt sind. Die Kathode wurde in Luft mit einem Diamanten abgedreht und sodann schnell ins Hochvakuum gebracht. Die eingelegten Metalle sind der Reihe nach von links oben nach rechts unten: Mg, Al, Zn, Pb, Mo, Sn, Ni, Ag, Au, Fe, Cu und W. Die Anordnung der Metalle erfolgte so, daß die kürzeste bekannte langwellige Grenze in der angegebenen Reihenfolge abnimmt[5]). Wir stellen fest, daß im Photoelektronenbild die lichtelektrische Emission der einzelnen Metalle etwa längs der Reihe abnimmt[6]), und daß sich ein nicht sehr abweichender Verlauf auch beim Lichtbild zeigt. An sich ist Gleichartigkeit in der Verteilung von hell und dunkel auf dem Elektronenbild und Lichtbild nicht von vornherein zu erwarten, denn sie wird nur dann auftreten, wenn lichtelektrische Aktivität und Reflektionsvermögen bei den verschiedenen Materialien zueinander parallel verlaufen[7]). Daß das jedoch häufig der Fall ist, zeigt auch Abb. 4 (Tafel XIII), in der das Photoelektronen- und das Lichtbild einer teilweise berußten, teilweise blankgeschabten Zinkkathode miteinander verglichen werden. Zink gibt gut Elektronen ab und reflektiert gut das Licht, Ruß dagegen ist wenig lichtelektrisch aktiv und stark lichtabsorbierend.

Bei näherem Vergleich der Abb. 4a und 4b (Tafel V) sehen wir im Elektronenbild eine Stelle dunkel, die auf dem entsprechenden Lichtbild hell erscheint. Es handelt sich um einen auf die blanke Fläche mit Apiezonfett geschriebenen Buchstaben. Da bekanntlich schon monoatomare Schichten den Photoeffekt entscheidend beeinflussen können, ist zu erwarten, daß bereits Spuren von Fremdstoffen mit einer von der Unterlage abweichenden photoelektrischen Empfindlichkeit sich deutlich im Elektronenbild abheben, auch wenn von ihnen lichtoptisch nichts zu sehen ist. In der Tat zeigt z. B. im Gegensatz zum Lichtbild das Photoelektronenbild der blankgeschabten Aluminiumoberfläche in Abb. 5 (Tafel XIII) deutlich den Abdruck eines sauberen und trockenen Daumens.

3. Untersuchung der Feinstruktur der lichtelektrischen Empfindlichkeit (Vergleich von Photoelektronenbild und Glühelektronenbild; Einfluß der Gasbeladung)

Eine weitere Möglichkeit der elektronenoptischen Methode besteht in der Untersuchung auf etwa vorhandene örtliche Verschiedenheiten der lichtelektrischen Empfindlichkeit. Bei Messungen derselben ist bisher im allgemeinen nur der Gesamtphotostrom einer größeren Fläche beobachtet und daraus auf die mittlere spezifische Empfindlichkeit geschlossen worden. Wollte man die Feinstruktur kennen lernen, so müßte man etwa mit einem Lichtpunkt die Schicht unter gleichzeitiger Messung des Photostromes abtasten[8]). Die elektronenoptische Methode erlaubt durch eine vergrößerte Aufnahme der Photokathode dieses Ergebnis einfacher und genauer zu erhalten. Es können darüber hinaus Umstellungen im Emissionsbild stetig verfolgt werden, welche bei Änderung der Versuchsbedingungen usw. auftreten. Die durchgeführten Versuche haben ergeben, daß tatsächlich sehr große Unterschiede in

[3]) Bei einer Strahlstromstärke von 10^{-9} Amp./cm² auf dem Leuchtschirm erhält man so Bilder, zu deren Aufnahme bei Blende 1 : 3 mit Perutz-Persensoplatten etwa 3—6 Sek. erforderlich sind.

[4]) Durch eine günstigere Ausgestaltung des Beleuchtungsstrahlenganges ließe sich bei gleichbleibender Leuchtdichte der Lichtquelle noch eine etwa 50fache Beleuchtungsstärke erzielen. Eine weitere Steigerung könnte durch Benutzung intensiverer Lichtquellen im Ultraviolett erreicht werden.

[5]) Nach einer Tabelle in Simon-Suhrmann, Lichtelektrische Zellen, S. 22, Berlin, 1932.

[6]) Dieser Versuch ist lediglich als Beispiel zur Verdeutlichung der Methode zu werten. Bei einer Wiederholung des Versuches waren erhebliche Abweichungen im Verhalten einzelner Metalle zu verzeichnen.

[7]) Beide Eigenschaften sind stark von der Farbe des aufgestrahlten Lichtes abhängig. Für das Lichtbild ist außerdem noch die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der photographischen Platte maßgebend.

[8]) Würde man zum Abtasten etwa eine Nipkowscheibe oder dgl. verwenden, so könnte man die in der Fernsehtechnik bekannten Methoden dazu benutzen, die geometrische Verteilung der lichtelektrischen Emission auf der Kathode als Bild zu erhalten.

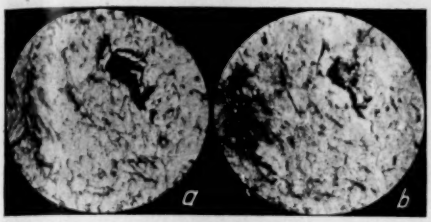


Abb. 2. Angeätzte Zinkfläche (7fache Vergr.)

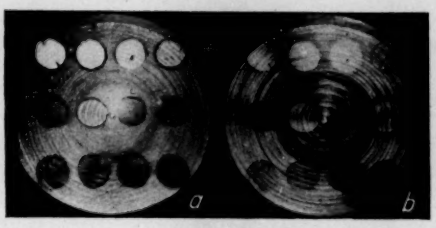


Abb. 3. Verschiedene Metalle (7fache Vergr.)

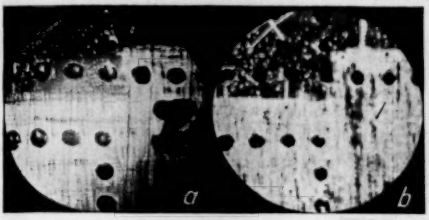


Abb. 4. Teils berußte, teils geschabte Zinkfläche mit Bohrungen. (7fache Vergr.)

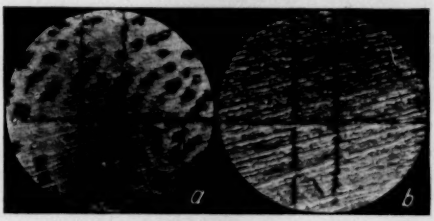
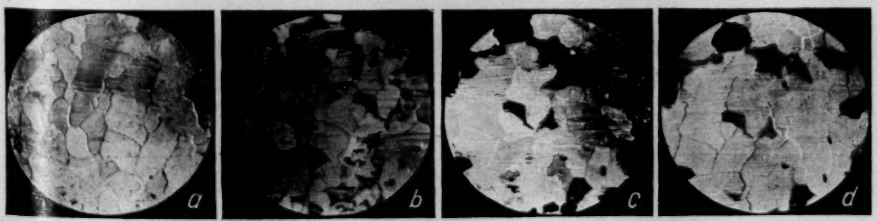


Abb. 5. Fingerabdruck auf geschabtem Aluminium (7fache Vergr.)

Vergleich: a) Photoelektronenbild — b) Lichtbild

20° C Photoelektrisch 870° C Photoelektrisch 950° C Glühelektrisch 20° C Photoelektrisch

Abb. 6. Aufnahme bei 7facher Vergrößerung



20° C Photoelektrisch 900° C Photoelektrisch 1040° C Glühelektrisch 20° C Photoelektrisch

Abb. 7. Aufnahme bei 25facher Vergrößerung und größeren Kristalliten

Einfluß der Gasbeladung bei Platin

Vergleich: Photoelektronenbild — Glühelektronenbild

der räumlichen Verteilung der Emission vorhanden sein können und meist auch vorhanden sind.

Wir wollen uns nun einer Versuchsreihe zuwenden, bei der die erwähnten Möglichkeiten der elektronenoptischen Methode in anschaulicher Weise ausgenutzt werden. Es wurde der Einfluß der Gasbelung und der Zusammenhang zwischen licht- und glühelektrischer Emission an der mikroskopischen Struktur einer Platinfolie studiert.

Ein feinkristallines Platinband wurde stark in Luft geglüht und dann in das Mikroskop eingebaut. Abb. 6a (Tafel XIII) zeigt in 7facher Vergrößerung die gleichmäßige lichtelektrische Emission der luftbeladenen Folie. Beim allmählichen Aufheizen im Vakuum[9]) nimmt die lichtelektrische Empfindlichkeit der Folie zunächst ab und erreicht erst wieder den Anfangswert, wenn sich die Glühemission eben bemerkbar macht (bei etwa 870° C schwarzer Temperatur). Die Emissionsverteilung ist jedoch dann nicht mehr gleichmäßig [Abb. 6b, (Tafel XIII)]. Es zeigen sich vielmehr einzelne hellere Flecken, die auch beim Erkalten erhalten bleiben. Abb. 6c (Tafel XIII), die das Glühemissionsbild bei 950° C schwarzer Temperatur wiedergibt, zeigt in verstärktem Maße eine körnige Struktur. Nach dem anschließenden Abkühlen blieben starke lichtelektrische Emissionsunterschiede zurück, wie auf Abb. 6d (Tafel XIII) zu erkennen ist. Der Gesamtphotostrom hatte nach dem Ausglühen von einer halben Stunde Dauer etwa das $2^1/_2$fache des ursprünglichen Photostromes erreicht. Nach häufigerem Glühen bei 1400—1500° C verschwanden die Flecken wieder, die Emission wurde gleichmäßiger und nahm als Ganzes wieder stark ab[10]).

Die helleren Emissionsinseln der Abb. 6c (Taf. XIII) ließen vermuten, daß es sich hierbei um den Einfluß kristalliner Struktur handelt. Wir wählten daher eine stärkere Vergrößerung (25fach). Tatsächlich ließ sich an einer Platinfolie von 0,05 mm Dicke zeigen, daß es sich um Kristalle handelt. Die Folie war etwa 20 Std. in Luft bei 1450° C (schwarzer Temperatur) geglüht worden. Dadurch waren die Kristalle so weit gewachsen, daß sie bei der angegebenen Vergrößerung deutlich erkennbar waren. Abb. 7a (Tafel XIII) zeigt zunächst wieder als Anfangszustand die verhältnismäßig gleichmäßige Emission der luftbeladenen Kristallite. Glüht man mit steigender Temperatur, so verhält sich diese Folie im großen und ganzen so wie die erste. Abb. 7b (Tafel XIII) zeigt die Photoemission bei etwa 900° C schwarzer Temperatur dicht vor dem Beginn der Glühemission. An Stelle der ursprünglichen Gleichmäßigkeit sehen wir jetzt die einzelnen Kristallite verschieden emittieren. Diese Emissionsunterschiede treten noch deutlicher auf, wenn wir das rein glühelektrische Bild bei einer höheren Temperatur (1040° C schwarzer Temperatur) in Abb. 7c (Taf. XIII) betrachten. Sie bleiben auch nach dem Erkalten erhalten, wie das Photoelektronenbild 7d (Taf. XIII) zeigt.

Die beiden Bildreihen 6 und 7 legen Schlüsse über die geometrische Verteilung der Emission, die Zusammenhänge zwischen licht- und glühelektrischer Emission, den Einfluß der Gasbeladung usw. nahe. Es sei hier nur auf die besonders interessante Feststellung einer weitgehenden Ähnlichkeit der photoelektrischen und glühelektrischen Elektronenbilder hingewiesen Diese Analogie deutet darauf hin, daß für die Emissionsverteilung, sei sie glüh- oder lichtelektrisch bedingt, im wesentlichen die Austrittsarbeit maßgebend ist. Eine vollständige Übereinstimmung der Bilder ist nicht vorhanden und auch nicht zu erwarten, da die Glühemission noch von der Temperatur, die lichtelektrische Emission außerdem von der spektralen Verteilung des auslösenden Lichtes, seiner Intensität, Polarisation usw. abhängig ist[11]).

Die verschiedenen in dieser Arbeit angeführten Beispiele sollten zeigen, daß die elektronenoptischen Abbildungen mit lichtelektrisch ausgelösten Elektronen geeignet sind, die bisher bestehenden lichtelektrischen Methoden in wesentlichen Punkten zu ergänzen.

Zusammenfassung

1. Eine Versuchsanordnung zur elektronenoptischen Abbildung mit lichtelektrisch ausgelösten Elektronen wird beschrieben.

2. Die Brauchbarkeit der Anordnung wird durch Vergleich von Licht- und Elektronenbildern nachgewiesen.

3. Die Methode wird bei Platin angewandt, den Einfluß von Gasbeladung und Kristallstruktur auf die geometrische Verteilung von licht- und glühelektrischer Emission zu zeigen.

[9]) Die Folie konnte im Elektronenmikroskop elektrisch geglüht werden.

[10]) Der Gesamtphotostrom ging mit zunehmender Entgasung über ein Maximum, wie das bereits in älteren Arbeiten gezeigt wurde. Das dort geschilderte Verhalten des Gesamtphotostromes wurde wiedergefunden. Vgl. M. Sende u. H. Simon, Lichtelektrizität als Funktion des Gasgehaltes. Ann. d. Phys. **65** (1921), 697; R. Suhrmann, Rote Grenze und spektrale Verteilung der Lichtelektrizität des Platins in ihrer Abhängigkeit vom Gasgehalt. Ann. d. Phys. **67** (1923) 43.

[11]) Überdies ist ein Vergleich erst dann in exakter Weise möglich, wenn in beiden Fällen dieselbe temperaturabhängige Oberflächenbeschaffenheit der Kathode (Entgasungszustand) vorhanden ist. Die in den Abb. 7b—7d (Tafel XIII) vorhandenen starken Unterschiede in der Emission der einzelnen Kristallite, die bei starker Gasbeladung und vollständiger Entgasung praktisch verschwinden, weisen auf ein verschiedenes Verhalten der einzelnen Kristallite beim Entgasungsprozeß hin.

(Eingegangen am 6. Oktober 1934)

Hochspannungsvoltmeter auf elektronenoptischer Grundlage

Von E. Fünfer, Berlin-Reinickendorf

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG)

Inhalt: Prinzip der Spannungsmessung. — Durchführung der Spannungsmessung. — Zusammenfassung.

Die Gesetzmäßigkeiten der Elektronenoptik sind beim Apparatebau mehrfach bewußt angewandt worden, so bei der Braunschen Röhre, der Radioröhre und dem Synchronoskop. Auch bei der Messung hoher Spannungen (bis etwa 100 kV) kann die Elektronenoptik von Nutzen sein, wie es im folgenden gezeigt werden soll. Es ist nämlich möglich, bei einwandfreier Abbildung eines Elektronenstrahlers Rückschlüsse auf das Beschleunigungspotential der Elektronen mit einer Genauigkeit von wenigen Prozent zu ziehen. Dies gibt gleichzeitig ein Beispiel für die Exaktheit, mit der sich ohne wesentliche Schwierigkeiten elektronenoptische Strahlengänge herstellen lassen.

Prinzip der Spannungsmessung

Beschleunigt man einen Elektronenstrahl mit der (unbekannten) Spannung U_A (Abb. 1) und schickt

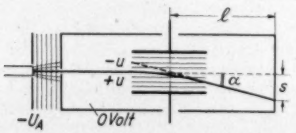


Abb. 1. Wirkung von Ablenkplattenpaar

ihn dann durch einen Ablenkkondensator, so gilt zwischen Ablenkwinkel α und der vom Elektronenstrahl im Kondensator durchfallenen Potentialdifferenz u die Beziehung:

$$\operatorname{tg}\alpha = \sqrt{\frac{u}{U_A}}\,.$$

Es läßt sich also U_A bestimmen, wenn α und u gemessen werden.

Die Anordnung kann jedoch auch anders benutzt werden. Man legt die unbekannte Spannung U_A an die Anode und ändert die bekannte Spannung u solange, bis der Ablenkwinkel α und damit das Verhältnis u/U_A einen vorher festgelegten Wert hat. Hat man das Verhältnis genügend klein gewählt, etwa $^1/_{20}$, so kann z. B. eine Spannung von der Größenordnung $U_A = 10000$ Volt durch eine Spannung $u = 500$ Volt gemessen werden.

Das Spannungsverhältnis spielt, wie es aus der Differentialgleichung der Elektronenbewegung zu ersehen ist, mit sinngemäßen Erweiterungen bei allen elektrischen Abbildungssystemen die entscheidende Rolle, also auch bei einer elektrischen Linse. Die Einzellinse z. B. besteht aus drei Lochblenden (Abb. 2), wovon die beiden äußeren zusammen mit der Anode auf dem gleichen Potential liegen, während die innere Blende das gegen die Anode gemessene Potential E hat. Bei passender Einstellung von E werden alle Elektronen, die von einem Punkt des Objektes ausgehen, nach Durchgang durch die Linse im Bildpunkt wieder vereinigt. Die Brennweite dieser Linse ist:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{8}\sqrt{\frac{E}{U_A}}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{(U'/E)^2}{\sqrt{(U/E)^3}}\,dz\,.$$

Dabei ist U das Potential auf der z-Achse (Strahlachse), gegen Kathode gemessen, U' die Ableitung von U nach z. Da E/U' und E/U proportional E/U_A sind, ist also für die Brennweite allein das Spannungsverhältnis entscheidend. Das Auftreten des

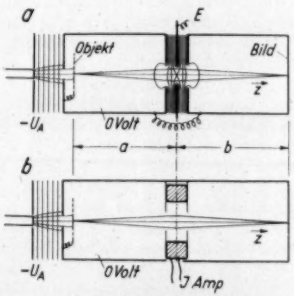


Abb. 2. Wirkung von elektrischer und magnetischer Linse
a = elektrische Linse; b = magnetische Linse

Spannungsverhältnisses ermöglicht es auch, mit dieser Linse in entsprechender Weise wie beim Ablenkkondensator eine Spannungsmessung vorzunehmen. Man braucht nur durch Verändern von E bei der unbekannten Anodenspannung U_A ein scharfes Bild des Objektes einzustellen, um aus dem bekannten Verhältnis E/U_A direkt die unbekannte Beschleunigungsspannung U_A zu erhalten.

In entsprechender Weise läßt sich statt der elektrischen die magnetische Linse (Abb. 2) verwenden. Die Brennweite f ist gegeben durch die Formel:

$$\frac{1}{f} = \frac{e}{8\,m}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathfrak{H}^2}{U_A}\,dz\,.$$

$\mathfrak{H}$ ist die Feldstärke längs der z-Achse, die in die Spulenachse gelegt wurde. U_A ist die zu messende Spannung, mit der die Elektronen beschleunigt wurden. Führt man statt $\mathfrak{H}$ den Spulenstrom J ein, so wird bei konstantem f:

$$U_A \sim J^2\,.$$

Da magnetische Linsen experimentell einfacher zu handhaben sind als elektrische Linsen, so wurde bei der wirklich durchgeführten Spannungsmessung eine magnetische Linse benutzt.

Durchführung der Spannungsmessung

Nach verschiedenen Vorversuchen wurde folgende Anordnung (Abb. 3) gewählt. Als Objekt dient ein linear ausgespannter, glühender Wolframdraht K,

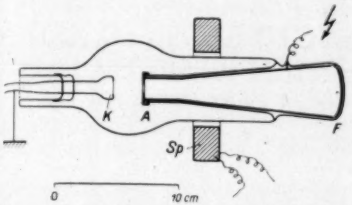


Abb. 3. Meßrohr des Hochspannungsvoltmeters

der durch einen Spalt in der Anode A auf den Leuchtschirm F abgebildet wird. Die Meßspannung liegt an der Anode. Die Spule Sp ist nicht eisengepanzert, damit die genaue Gültigkeit der quadratischen Beziehung zwischen U_A und J gewährleistet ist. Die Eichung der Anordnung wurde mit einer Funkenstrecke, teilweise auch mit statischen Voltmetern durchgeführt. Abb. 4 zeigt die so erhaltene Eichkurve, aus der die Gültigkeit der quadratischen Beziehung bis zu der gemessenen Spannung von

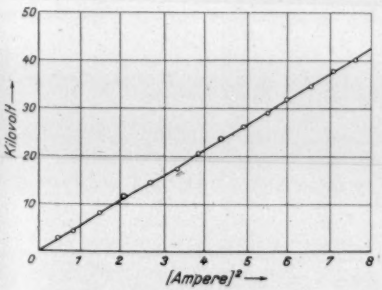


Abb. 4. Eichkurve des Hochspannungsvoltmeters

etwa 40 kV ersichtlich ist[1]). Diese Tatsache bringt zwei wesentliche Vorteile mit sich. Erstens ist es für die Eichung des Instruments sehr bequem, aus einigen gemessenen Anfangswerten heraus durch Extrapolation die Eichung zu vervollständigen. Zweitens ist der Ausschlag s des Drehspulamperemeters, mit dem der Spulenstrom J gemessen wird,

$$s \sim J \sim \sqrt{U_a},$$

und man bekommt eine Wurzelskala, bei der sich die prozentuale Ablesegenauigkeit über den ganzen

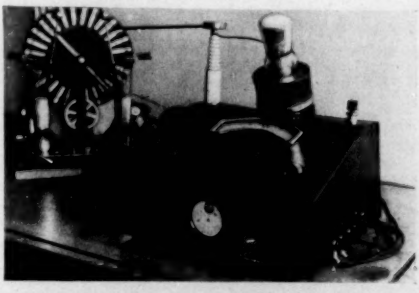


Abb. 5. Ansicht des Voltmeters

Bereich der Skala kaum ändert, ganz im Gegensatz zu Instrumenten mit quadratischer Skala (Hitzdrahtinstrument).

Abb. 5 zeigt das Äußere eines zusammengebauten Gerätes, wie es im Laboratorium zu weiteren Versuchen Verwendung finden soll. Eine Spannungsmessung, z. B. an einer Influenzmaschine erfolgt also so, daß nach Einstellen eines scharfen Leuchtschirmbildes auf dem in Volt umgeeichten Amperemeter die Spannung abgelesen wird.

unscharf scharf unscharf
(Linksdrehung) (Rechtsdrehung)

Abb. 6. Einstellung des Leuchtschirmbildes (Natürliche Größe)

Die Meßgenauigkeit des Instruments hängt hauptsächlich von der Schärfe der Bildeinstellung ab. Auf Abb. 6 ist zu sehen, wie groß die Bildveränderung bei einer Spannungsänderung von 3 v. H. ist[2]).

[1]) Bei höheren Spannungen spielt die relativistische Massenänderung des Elektrons eine Rolle. Die Formel $U_A \sim J^2$ geht über in $U_A(1 + U_A/2mc^2) \sim J^2$; die Abweichungen sind an der Kurve in Abb. 4 noch nicht erkenntlich, da bei ihrer Kleinheit ($2mc^2 = 10^6 eV$) eine mittlere Gerade durch die Meßpunkte gelegt wurde.

[2]) Gleichzeitig sieht man auf dem Bild die Drehung im Magnetfeld. Sie gibt eine weitere Möglichkeit zur Kontrolle der Spannungsmessungen, die sich insbesondere auch besser als die Bildschärfe zur Abschätzung von Spannungsschwankungen eignet.

Dabei ist links die Spannung um diesen Betrag tiefer als im mittleren Bild, rechts um den gleichen Betrag höher. Ein Vergleich der Einstellungen einer größeren Zahl von Beobachtern ergab, daß ohne Schwierigkeiten eine Einstellungsgenauigkeit von 1 v. H. erreichbar ist.

Zusammenfassung: Die Möglichkeiten einer Spannungsmessung durch elektronenoptische Abbildungen werden für den Fall des Ablenkkondensators, der elektrischen und magnetischen Linse besprochen. Es wird eine Anordnung beschrieben, die unter Anwendung einer magnetischen Linse zu Spannungsmessungen bis etwa 40 kV benutzt wurde.

(Eingegangen am 7. Oktober 1934)

VORTRÄGE VON DER 18. TAGUNG DES GAUVEREINS THÜRINGEN-SACHSEN-SCHLESIEN DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT AM 24. UND 25. JUNI 1934 ZU JENA

W. Hanle und F. Heidenreich (Jena), Die Verbreiterung der Rayleighlinien.

Das Streuspektrum besteht aus drei Teilen, der nicht frequenzverschobenen „Rayleighlinie", den um Größen von Schwingungsfrequenzen verschobenen „Ramanlinien" und dem auf beiden Seiten der Rayleighlinie liegenden Untergrund. Bei Gasen wie N_2 und O_2 löst sich dieser in einzelne Rotationslinien auf. In Analogie dazu ist man geneigt, den Untergrund auf beiden Seiten der Rayleighlinie der Flüssigkeiten als nicht aufgelöste Rotationsstruktur zu deuten. Eine Prüfung kann auf zweierlei Weise versucht werden. Man kann entweder die Intensitätsverteilung oder die Polarisation messen und mit der für die Rotationsverbreiterung berechneten[1]) vergleichen. Messungen der Intensitätsverteilung von Weiler[2]) sprechen dafür, daß außer der Rotationsstruktur noch eine andere Verbreiterung existiert. Allerdings sind Messungen der Intensitätsverteilung in der Nähe einer starken Linie (Rayleighlinie) stets unsicher. Was nun die Polarisation anbelangt, so sind die Schwänze der Rayleighlinien bei linearer oder natürlicher Einstrahlung stark depolarisiert[3]). Theoretisch erhält man bei natürlicher Einstrahlung für die reine Rotationsstruktur einen Depolarisationsgrad von 6/7. Experimentell wurde im Mittel 0,85 gefunden, in genügender Übereinstimmung mit der Theorie. Dieses Ergebnis scheint bei näherer Betrachtung jedoch gar keinen Entscheid über die Art der Verbreiterung zu liefern, da es klar ist, daß jede andere Art von Verbreiterung als die Rotationsverbreiterung ebenfalls mit einer Depolarisation verbunden ist.

1) C. Manneback, Zeitschr. f. Phys. **62**, 224, 1930; G. Placzek u. E. Teller, Zeitschr. f. Phys. **81**, 209, 1933.
2) J. Weiler, Zeitschr. f. Phys. **68**, 782, 1931.
3) A. Rousset, Journ. de phys. et le Radium **7**, 555, 1932; B. Trumpy, Zeitschr. f. Phys. **88**, 226, 1934.

Ganz anders liegen nun die Verhältnisse, wenn man nicht mit linear polarisiertem, sondern mit zirkular polarisiertem Licht einstrahlt und den sogenannten „Umkehrfaktor" mißt. Strahlt man etwa mit links zirkular polarisiertem Licht ein und beobachtet in der Einstrahlrichtung, so ist die Rayleighlinie selbst wieder links zirkular polarisiert, die Schwänze dagegen sind rechts zirkular polarisiert. Liegt eine reine Rotationsverbreiterung vor, so ergibt die Theorie eindeutig für den Umkehrfaktor, das ist das Verhältnis von rechts zu links zirkular polarisiertem Anteil, den Wert 6. Kommt jedoch noch eine andere Verbreiterung dazu, so dürfte dies stets mit einer Depolarisation und damit einer Verkleinerung des Umkehrfaktors verbunden sein.

Die Meßanordnung für die Umkehrpolarisation war die schon früher von Hanle benutzte[1]). Die natürliche Depolarisation durch die Apparatur (endlicher Öffnungswinkel, nicht 100prozentige Zirkularpolarisation durch das Glimmerplättchen) wurde experimentell dadurch bestimmt, daß das Streugefäß mit einer stark verdünnten Mastixlösung gefüllt wurde. Dann betrug die Depolarisation 35 Proz. Unter Berücksichtigung dieses Wertes ergab sich für die Schwänze der Rayleighlinie bei Benzol ein Umkehrfaktor von 1,63 und bei Toluol von 1,35. Die Abweichung gegenüber dem theoretischen Wert für reine Rotationsverbreiterung (6) ist so groß, daß damit eindeutig bewiesen ist, daß außer der Rotationsstruktur bei Flüssigkeiten noch eine andere Ursache für die Verbreiterung existiert und daß ihre Intensitäten sogar von der gleichen Größenordnung sind.

1) W. Hanle, Ann. d. Phys. **11**, 885, 1931.

Physikalisches Institut der Universität Jena, den 8. September 1934.

(Eingegangen 12. September 1934)